

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-71635

(P2000-71635A)

(43) 公開日 平成12年3月7日 (2000. 3. 7)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テマコード* (参考)
B 4 1 N 1/14		B 4 1 N 1/14	2 H 0 2 5
G 0 3 F 7/00	5 0 3	G 0 3 F 7/00	5 0 3 2 H 0 9 6
7/11	5 0 1	7/11	5 0 1 2 H 1 1 4

審査請求 未請求 請求項の数 1 O L (全 34 頁)

(21) 出願番号 特願平10-243606

(22) 出願日 平成10年8月28日 (1998. 8. 28)

(71) 出願人 000005201

富士写真フイルム株式会社

神奈川県南足柄市中沼210番地

(72) 発明者 川村 浩一

静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士写真フイルム株式会社内

(74) 代理人 100073874

弁理士 萩野 平 (外4名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 平版印刷版用原版

(57) 【要約】

【課題】 光熱変換により生じた熱により高感度で画像を形成することができる感熱性画像形成材料を画像記録層に用い、レーザー露光方式を用いて記録することにより、デジタルデータから直接製版可能であり、かつ画像露光後湿式現像処理やこすり等の特別な処理を必要とせず、印刷物の汚れ性もなく、また、レーザー等により露光した場合、臭気を発生したり、版を手で扱った場合に手の指紋による印刷物の汚れが発生することなく、そのために取扱い性が容易になる平版印刷版用原版を提供する。

【解決手段】 支持体の表面上に、(a) 熱により側鎖が親水性に変化する疎水性高分子化合物および光熱変換材料を含有する層と、(b) 親水性高分子化合物からなる層とを、順次設けたことを特徴とする。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 支持体の表面上に、(a)熱により側鎖が親水性に変化する疎水性高分子化合物および光熱変換材料を含有する層と、(b)親水性高分子化合物からなる層とを、順次設けたことを特徴とする平版印刷版用原版。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は平版印刷版用原版に関するものであり、特にデジタル信号に基づいてレーザー等を操作することにより直接製版可能な平版印刷版用原版に関する。

【0002】

【従来の技術】従来、デジタル化された画像データからリスフィルムを介さずに印刷版を直接製版する方法としては、①電子写真法によるもの、②青色又は緑色を発光する比較的小出力のレーザーで書き込める高感度フォトポリマーを用いる方法、③銀塩又は銀塩と他のシステムとの複合系を用いる方法、④ヒートモードレーザー露光により酸を発生させ、その酸を触媒として後加熱により熱硬化画像を得る方法等が知られている。

【0003】これらの方法は印刷工程の合理化上極めて有用ではあるが、現状では必ずしも十分満足できるものではない。例えば、①の電子写真法を用いるものは、帯電、露光、現像等画像形成のプロセスが煩雑であり、装置が複雑で大がかりなものになる。また、②のフォトポリマーを用いるものでは、高感度な印刷版を使用するため、明室での取扱いが難しくなる。③の銀塩を用いる方法は、処理が煩雑になり、処理廃液中に銀が含まれる等の欠点がある。④の方法も、後加熱やその後の現像処理が必要であり、処理が煩雑になる。

【0004】また、これらの印刷版の製造には、露光工程の後に、支持体表面の上に設けられた記録層を画像状に除去するための湿式による現像工程や現像処理された印刷版を水洗水で水洗したり、界面活性剤を含有するリン液、アラビアガム、澱粉誘導体を含む不感脂化液で処理する後処理工程が含まれる。一方、近年の製版、印刷業界では製版作業の合理化が進められており、上記のような複雑な湿式現像処理を必要とせず、露光後にそのまま印刷に使用できる印刷版用原版が望まれている。

【0005】米国特許第5,102,771号明細書、米国特許第5,225,316号明細書には酸感受性基を側鎖に持つポリマーと光酸発生剤を組み合わせた平版印刷版用原版が提示されており、無現像システムが提案されている。この平版印刷版用原版は発生する酸がカルボン酸であるために、限られた親水性しか持たず、版材の耐久性や印刷画像の鮮明さに劣る欠点を持つ。また、特開平7-186562 (EP652,483)号公報には、熱と酸の作用によりカルボン酸を発生させるポリマーと赤外線吸収色素とを含有する記録層を有する平版

印刷版用原版が開示されている。しかし、この平版印刷版用原版を用いた平版印刷版では印刷時に汚れが生じるという問題がある。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】上記の問題に加えて、熱により側鎖が親水性に変化する疎水性高分子化合物からなる層をレーザー等により露光した場合、臭気が発生する問題があった。例えば、熱により側鎖が親水性に変化する疎水性高分子化合物として好ましいポリマーであるポリスチレンシクロヘキサシルスルホネートでは、熱によりシクロヘキセンが脱離するため、シクロヘキセンの臭気が発生する。また、好ましいポリマーであるポリスチレンスルホン酸-1-メトキシ-2-プロピルエステルでも同様にオレフィン臭が発生する。また版を手で扱った場合に、手の指紋が原因とみられる印刷物の汚れが発生する場合がある。このため、素手による版の取扱いに細心の注意が要求され、作業性が低下する問題があった。

【0007】従って、本発明の目的は、光熱変換により生じた熱により高感度で画像を形成することができる感熱性画像形成材料を画像記録層に用い、レーザー露光方式を用いて記録することにより、デジタルデータから直接製版可能であり、かつ画像露光後湿式現像処理やこすり等の特別な処理を必要とせず、印刷物の汚れ性もない、平版印刷版用原版を提供することである。本発明の他の目的は、レーザー等により露光した場合、臭気が発生したり、版を手で扱った場合に手の指紋による印刷物の汚れが発生することなく、そのために取扱い性が容易になる平版印刷版用原版を提供することである。

【0008】

【課題を解決するための手段】発明者等は、鋭意検討した結果、下記手段により上記目的が達成されることを見いだし本発明を完成するに至った。すなわち、本発明は、

(1)支持体の表面上に、(a)熱により側鎖が親水性に変化する疎水性高分子化合物(以下、感熱高分子化合物または疎水性高分子化合物ともいう)および光熱変換材料を含有する層(以下、画像形成層ともいう)と、(b)親水性高分子化合物からなる層(以下、親水性保護層ともいう)とを、順次設けたことを特徴とする平版印刷版用原版である。

【0009】本発明の平版印刷版用原版は、支持体の一面上に形成された画像形成層の上に親水性保護層を設けるという構成とすることにより、親水性保護層がバリア層としてガス等の透過を抑制するため、前記熱により側鎖が親水性に変化する疎水性高分子化合物の熱による脱離成分の臭気が発生が抑制されるという効果が得られる。また、版を手で扱った場合に、手の指紋が原因とみられる印刷物の汚れが発生するという問題についても、前記保護層が親水性であるため、指紋が付着しにくく、

付着しても湿し水により除去されるという効果が得られ、露光後印刷時における印刷汚れが著しく改善される。

【0010】

【発明の実施の形態】以下、本発明を詳細に説明する。まず、本発明の平版印刷版用原版の画像形成層上に配置する、親水性高分子化合物からなる層である親水性保護層としては、以下に示す親水性高分子化合物を含有する層である。

【0011】[親水性高分子化合物] 本発明に用いられる親水性高分子化合物の親水性とは、水溶性（水に完全に溶解するものを意味する）、疑似水溶性（両親媒性を意味し、マクロには水に溶解するがミクロには非溶解部分を含むものを意味する）、水膨潤性（水に膨潤するが溶解しないものを意味する）の特性を有するものを包含する。即ち、通常の使用条件下で水を吸着又は吸収するポリマー、水に溶けるかあるいは水に膨潤するポリマーを含む。上記の定義に当てはまるものとして、(1) 側鎖に $-\text{COOR}$ 、 $-\text{COOM}$ 、 $-\text{SOR}$ 、 $-\text{SO}_2\text{R}$ 、 $-\text{SO}_3\text{R}$ 、 $-\text{SOM}$ 、 $-\text{SO}_2\text{M}$ 、 $-\text{SO}_3\text{M}$ 、 $-\text{OH}$ 、 $-\text{NR}^1\text{R}^2$ （ここで、Rは水素原子、アルキル基又はアリール基を示し、Mは金属原子を示し、 R^1 、 R^2 はそれぞれ独立に、水素原子、アルキル基又はアリール基を示す。）から選ばれる官能基を有する親水性高分子化合物、(2) 分子内にアルキレンオキシド基を有する親水性高分子化合物が挙げられ、これらの官能基を有する公知の天然高分子化合物又は合成高分子化合物を使用することができる。

【0012】(1) 側鎖に $-\text{COOR}$ 、 $-\text{COOM}$ 、 $-\text{SOR}$ 、 $-\text{SO}_2\text{R}$ 、 $-\text{SO}_3\text{R}$ 、 $-\text{SOM}$ 、 $-\text{SO}_2\text{M}$ 、 $-\text{SO}_3\text{M}$ 、 $-\text{OH}$ 、 $-\text{NR}^1\text{R}^2$ （ここで、Rは水素原子、アルキル基又はアリール基を示し、Mは金属原子を示し、 R^1 、 R^2 はそれぞれ独立に、水素原子、アルキル基又はアリール基を示す。）から選ばれる官能基を有する親水性高分子化合物としての合成高分子化合物には以下のような化合物がある。カルボン酸塩系共重合体、N-ビニルカルボン酸アミド系共重合体、スルホン酸塩系共重合体、ビニルピロリドン系共重合体、ポリビニルアルコール、水性ウレタン樹脂、水溶性ポリエステル、ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート系ポリマー、ポリ（ビニルメチルエーテル-co-無水マレイン酸）、ポリエチレングリコールジ（メタ）アクリレート系架橋重合体、ポリアロピレングリコールジ（メタ）アクリレート系架橋重合体等。側鎖に $-\text{COOR}$ 又は $-\text{COOM}$ を有するカルボン酸塩系共重合体としては、吸水性及び耐久性の観点から、カルボキシル基、カルボン酸塩、カルボン酸アミド、カルボン酸イミド、カルボン酸無水物等のカルボキシル基又はカルボキシル基に誘導しうる官能基を分子中に1個又は2個有する α 、 β -不飽和化合物をモノマー成分として含有するカルボン酸系

共重合体のケン化反応物が挙げられる。

【0013】 α 、 β -不飽和化合物の具体例としては、アクリル酸、メタクリル酸、アクリル酸エステル類、メタクリル酸エステル類、アクリル酸アミド類、メタクリル酸アミド類、無水マレイン酸、マレイン酸、マレイン酸アミド類、マレイン酸イミド類、イタコン酸、クロトン酸、フマル酸、メサコン酸等が挙げられる。アクリル酸エステル類の具体例としては、メチルアクリレート、エチルアクリレート、(n-またはi-)プロピルアクリレート、(n-、i-、sec-またはt-)ブチルアクリレート、アミルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、ドデシルアクリレート、クロロエチルアクリレート、2-ヒドロキシエチルアクリレート、2-ヒドロキシプロピルアクリレート、5-ヒドロキシペンチルアクリレート、シクロヘキシルアクリレート、アリルアクリレート、トリメチロールプロパンモノアクリレート、ペンタエリスリトールモノアクリレート、ベンジルアクリレート、メトキシベンジルアクリレート、クロロベンジルアクリレート、ヒドロキシベンジルアクリレート、ヒドロキシフェネチルアクリレート、ジヒドロキシフェネチルアクリレート、フルフリルアクリレート、テトラヒドロフルフリルアクリレート、フェニルアクリレート、ヒドロキシフェニルアクリレート、クロロフェニルアクリレート、スルファモイルフェニルアクリレート、2-(ヒドロキシフェニルカルボニルオキシ)エチルアクリレート等が挙げられる。

【0014】メタクリル酸エステル類の具体例としては、メチルメタクリレート、エチルメタクリレート、(n-またはi-)プロピルメタクリレート、(n-、i-、sec-またはt-)ブチルメタクリレート、アミルメタクリレート、2-エチルヘキシルメタクリレート、ドデシルメタクリレート、クロロエチルメタクリレート、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、2-ヒドロキシプロピルメタクリレート、5-ヒドロキシペンチルメタクリレート、シクロヘキシルメタクリレート、アリルメタクリレート、トリメチロールプロパンモノメタクリレート、ペンタエリスリトールモノメタクリレート、グリシジルメタクリレート、ベンジルメタクリレート、メトキシベンジルメタクリレート、クロロベンジルメタクリレート、ヒドロキシベンジルメタクリレート、ヒドロキシフェネチルメタクリレート、ジヒドロキシフェネチルメタクリレート、フルフリルメタクリレート、テトラヒドロフルフリルメタクリレート、フェニルメタクリレート、ヒドロキシフェニルメタクリレート、クロロフェニルメタクリレート、スルファモイルフェニルメタクリレート、2-(ヒドロキシフェニルカルボニルオキシ)エチルメタクリレート等が挙げられる。

【0015】アクリルアミド類の具体例としては、アクリルアミド、N-メチルアクリルアミド、N-エチルアクリルアミド、N-プロピルアクリルアミド、N-ブチ

ルアクリルアミド、N-ベンジルアクリルアミド、N-ヒドロキシエチルアクリルアミド、N-フェニルアクリルアミド、N-トリルアクリルアミド、N-(ヒドロキシフェニル)アクリルアミド、N-(スルファモイルフェニル)アクリルアミド、N-(フェニルスルホニル)アクリルアミド、N-(トリルスルホニル)アクリルアミド、N,N-ジメチルアクリルアミド、N-メチル-N-フェニルアクリルアミド、N-ヒドロキシエチル-N-メチルアクリルアミド等が挙げられる。

【0016】マレイン酸アミド類の具体例としては、マレイン酸アミド、N-メチルマレイン酸アミド、N-エチルマレイン酸アミド、N-プロピルマレイン酸アミド、N-ブチルマレイン酸アミド、N-ベンジルマレイン酸アミド、N-ヒドロキシエチルマレイン酸アミド、N-フェニルマレイン酸アミド、N-トリルマレイン酸アミド、N-(ヒドロキシフェニル)マレイン酸アミド、N-(スルファモイルフェニル)マレイン酸アミド、N-(フェニルスルホニル)マレイン酸アミド、N-(トリルスルホニル)マレイン酸アミド、N,N-ジメチルマレイン酸アミド、N-メチル-N-フェニルマレイン酸アミド、N-ヒドロキシエチル-N-メチルマレイン酸アミド等が挙げられる。マレイン酸イミド類の具体例としては、マレイン酸イミド、N-メチルマレイン酸イミド、N-エチルマレイン酸イミド、N-プロピルマレイン酸イミド、N-ブチルマレイン酸イミド、N-ベンジルマレイン酸イミド、N-ヒドロキシエチルマレイン酸イミド、N-フェニルマレイン酸イミド、N-トリルマレイン酸イミド、N-(ヒドロキシフェニル)マレイン酸イミド、N-(スルファモイルフェニル)マレイン酸イミド、N-(フェニルスルホニル)マレイン酸イミド、N-(トリルスルホニル)マレイン酸イミド等が挙げられる。

【0017】本発明に使用するカルボン酸塩系共重合体は、上記の α 、 β -不飽和化合物の単独重合体でもよいし、本発明に必要な親水性を示す範囲である限り共重合可能な他のモノマーとの共重合体でもよい。共重合可能な他のモノマー成分の例としては、エチレン、プロピレン、イソブチレン、1-ブチレン、ジイソブチレン、メチルビニルエーテル、アクリロニトリル、ビニルエステル類、スチレン類等の公知のモノマーが挙げられる。

【0018】ビニルエステル類の具体例としては、ビニルアセテート、ビニルブチレート、ビニルベンゾエート等が挙げられる。スチレン類の具体例としては、スチレン、メチルスチレン、ジメチルスチレン、トリメチルスチレン、エチルスチレン、プロピルスチレン、シクロヘキシルスチレン、クロロメチルスチレン、トリフルオロメチルスチレン、エトキシメチルスチレン、アセトキシメチルスチレン、メトキシスチレン、ジメトキシスチレン、クロロスチレン、ジクロロスチレン、ブロモスチレン、ヨードスチレン、フルオロスチレン、カルボキシ-

チレン等が挙げられる。

【0019】他のモノマーと組み合わせる場合、カルボキシル基もしくはこれに転化しうる基を含有する α 、 β -不飽和化合物は、通常全モノマー成分中の10モル%以上で、40モル%以上であることがより好ましい。カルボキシル基又はこれに転化しうる基を含有する α 、 β -不飽和化合物をモノマーとして含有する重合体は、公知の方法を用いて製造することができる。例えば高分子化学、7巻、142頁(1950)。すなわち、これらカルボン酸塩系共重合体は、ランダムポリマー、ブロックポリマー、グラフトポリマー等何れでもよいが、ランダムポリマーであることが好ましく、重合方式によって適宜選択されるが、例えばジ- α -ブチルパーオキシド、ベンゾイルパーオキシド等のパーオキシド類、過硫酸アンモニウム等の過硫酸塩類、アゾビスイソブチロニトリル等のアゾ化合物等の重合開始剤を用いたラジカル重合により合成される。重合方式としては、溶液重合、乳化重合、懸濁重合等が摘要される。

【0020】これらカルボン酸塩系共重合体を合成する際に用いられる好適な溶媒としては、例えばテトラヒドロフラン、エチレンジクロリド、シクロヘキサノン、メチルエチルケトン、アセトン、メタノール、エタノール、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、2-メトキシエチルアセテート、ジエチレングリコールジメチルエーテル、1-メトキシ-2-プロパノール、1-メトキシ-2-プロピルアセテート、N,N-ジメチルホルムアミド、N,N-ジメチルアセトアミド、トルエン、酢酸エチル、乳酸メチル、乳酸エチル、ジメチルスルホキシド、水等が挙げられる。これらの溶媒は単独であるいは2種以上混合して用いられる。これらカルボン酸塩系共重合体の重合度は特に限定されるものではない。

【0021】上記に説明した重合体又共重合体はアルカリ触媒の存在下でケン化反応することが好ましい。ケン化反応に用いられる溶媒としては水、アルコール及びアルコール水溶液が好ましい。また、ケン化反応に用いられる触媒としては公知のアルカリ触媒が用いられるが、特に水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等のアルカリ金属水酸化物が好ましい。ケン化反応は該重合体又は該共重合体を前述の溶媒に溶解又は分散させ、そこにアルカリ触媒を添加し20~80℃で1~10時間攪拌することにより達成される。また、本発明のケン化反応物は、公知の方法によって塩を任意に変えることが可能である。通常用いられる塩形成物質としては、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化アンモニウム、モノメチルアミン、ジメチルアミン、トリメチルアミン、モノエチルアミン、ジエチルアミン、トリエチルアミン、モノイソプロピルアミン、ジイソプロピルアミン、トリイソプロピルアミン、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、モノイソプロパノール

アミン、ジイソプロパノールアミン、トリイソプロパノールアミン、N、N-ジメチルエタノールアミン、N、N-ジメチルイソプロパノールアミン、シクロヘキシルアミン、ベンジルアミン、アニリン、ピリジンなどが挙げられる。また、マグネシウム、カルシウムなどのアルカリ土類金属塩類の多価金属塩類も前記の塩と混合塩の形態で添加することが可能である。

【0022】カルボン酸塩系共重合体の具体例としては、アクリル酸重合体、メタクリル酸重合体、アクリル酸メチル重合体のケン化反応生成物、メタクリル酸アミド共重合体のケン化反応生成物、アクリル酸/メタクリル酸共重合体、マレイン酸/スチレン共重合体、アクリル酸メチル/酢酸ビニル共重合体のケン化反応生成物等のような化合物が挙げられる。N-ビニルカルボン酸アミド系共重合体とは、下記一般式(1)で示されるN-ビニルカルボン酸アミド(以下、NVAと略す)を必須の繰返し単位とする共重合体(以下、NVA系共重合体と略する)を意味する。

【0023】N-ビニルカルボン酸アミド系共重合体とは、下記一般式(1)で示されるN-ビニルカルボン酸アミドを必須の繰返し単位とする共重合体を意味する。

【0024】

【化1】

一般式(1)



【0025】式中、R¹は水素原子または炭素数1~4のアルキル基、R²は水素原子またはメチル基、フェニル基、R³は水素原子または炭素数1~8の直鎖または分岐アルキル基を表わす。

【0026】NVAの具体例としては、N-ビニルホルムアミド、N-ビニルプロピオン酸アミド、N-ビニル安息香酸アミド、N-メチル-N-ビニル安息香酸アミド、N-フェニル-N-ビニルアセトアミド、N-フェニル-N-ビニル安息香酸アミドなどが挙げられるが、本発明はこれらの例に限定されるものではない。

【0027】本発明に好ましく用いられるN-ビニルカルボン酸アミド系共重合体は、吸水性及び耐久性の観点から、カルボキシ基、カルボン酸塩、カルボン酸アミド、カルボン酸イミド、カルボン酸無水物等のカルボキシ基又はカルボキシ基に誘導しうる官能基を分子中に1個又は2個有するα、β-不飽和化合物を共重合単位として含有することが好ましい。α、β-不飽和化合物の具体例としては、アクリル酸、メタクリル酸、アクリル酸エステル類、メタクリル酸エステル類、アクリル酸アミド類、メタクリル酸アミド類、無水マレイン酸、

マレイン酸、マレイン酸アミド類、マレイン酸イミド類、イタコン酸、クロトン酸、フマル酸、メサコン酸等が挙げられる。アクリル酸エステル類、メタクリル酸エステル類、アクリル酸アミド類、メタクリル酸アミド類、マレイン酸アミド類、マレイン酸イミド類の具体例としては前述のような化合物が挙げられる。

【0028】本発明に好ましく用いられるNVA系共重合体は更に、本発明に必要な親水性を示す範囲である限り共重合可能な他のモノマーを共重合単位として含有することが可能である。共重合可能な他のモノマー成分の例としては、エチレン、プロピレン、イソブチレン、1-ブチレン、ジイソブチレン、メチルビニルエーテル、アクリロニトリル、ビニルエステル類、スチレン類等の公知のモノマーが挙げられる。ビニルエステル類、スチレン類の具体例としては前述のような化合物が挙げられる。NVA系共重合体は、通常ラジカル重合により調整される。これらNVA系共重合体はランダムポリマー、ブロックポリマー、グラフトポリマー等何れでもよいが、ランダムポリマーであることが好ましく、公知の方法を用いて製造することができる。例えば高分子化学、7巻、142頁(1950)。すなわち、これらカルボン酸塩系共重合体は、ランダムポリマー、ブロックポリマー、グラフトポリマー等何れでもよいが、ランダムポリマーであることが好ましく、重合方式によって適宜選択されるが、例えばジ-tert-ブチルパーオキシド、ベンゾイルパーオキシド等のパーオキシド類、過硫酸アンモニウム等の過硫酸塩類、アゾビスイソブチロニトリル等のアゾ化合物等の重合開始剤を用いたラジカル重合により合成される。重合方式としては、溶液重合、乳化重合、懸濁重合等が摘要される。

【0029】これらNVA系共重合体を合成する際に用いられる溶媒としては、例えばテトラヒドロフラン、エチレンジクロリド、シクロヘキサノン、メチルエチルケトン、アセトン、メタノール、エタノール、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、2-メトキシエチルアセテート、ジエチレングリコールジメチルエーテル、1-メトキシ-2-プロパノール、1-メトキシ-2-プロピルアセテート、N、N-ジメチルホルムアミド、N、N-ジメチルアセトアミド、トルエン、酢酸エチル、乳酸メチル、乳酸エチル、ジメチルスルホキシド、水等が挙げられる。これらの溶媒は単独であるいは2種以上混合して用いられる。これらNVA系共重合体の重合度は特に限定されるものではない。NVA系共重合体の具体例としては、以下のポリマーが挙げられる。ポリ(N-ビニルアセトアミド)、N-ビニルアセトアミド/(メタ)アクリル酸共重合体およびその部分または完全中和物(「部分または完全中和物」とは、共重合体中のカルボン酸、スルホン酸、リン酸など重合性官能基中の水素イオンの一部または全部がナトリウム、カリウムなどのアルカリ金

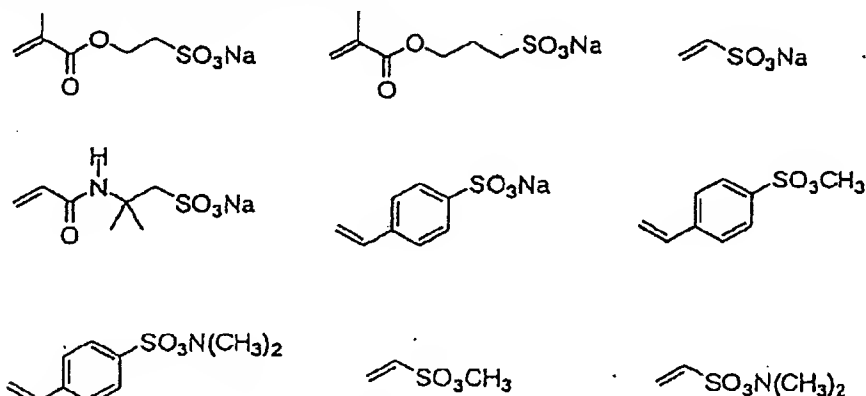
属塩、カルシウム、バリウムなどの金属土類塩化に置換されたものを意味する)、N-ビニルアセトアミド/クロトン酸共重合体およびその部分または完全中和物、N-ビニルアセトアミド/マレイン酸共重合体およびその部分または完全中和物、N-ビニルアセトアミド/フマル酸共重合体およびその部分または完全中和物、N-ビニルアセトアミド/シトラコン酸共重合体およびその部分または完全中和物、N-ビニルアセトアミド/ケイ皮酸共重合体およびその部分または完全中和物、N-ビニルアセトアミド/ビニルスルホン酸共重合体およびその部分または完全中和物、N-ビニルアセトアミド/無水マレイン酸共重合体およびその部分または完全中和物、N-ビニルアセトアミド/イタコン酸共重合体およびその部分または完全中和物、N-ビニルアセトアミド/アコニット酸共重合体およびその部分または完全中和物、N-ビニルアセトアミド/3-ブテン酸共重合体およびその部分または完全中和物、N-ビニルアセトアミド/4-ペンテン酸共重合体およびその部分または完全中和物、N-ビニルアセトアミド/アリルスルホン酸共重合体およびその部分または完全中和物、N-ビニルアセトアミド/メタリルスルホン酸共重合体およびその部分または完全中和物、N-ビニルアセトアミド/アリルリン酸共重合体およびその部分または完全中和物、N-ビニルアセトアミド/カルボキシエチルアクリ

レート共重合体およびその部分または完全中和物、N-ビニルアセトアミド/2-アクロイルエチルリン酸共重合体およびその部分または完全中和物、N-ビニルアセトアミド/3-アクロイルプロピルリン酸共重合体およびその部分または完全中和物、N-ビニルアセトアミド/8-メタクリロイルオクチルリン酸共重合体およびその部分または完全中和物、N-ビニルアセトアミド/2-アクリルアミド-n-プロパンスルホン酸共重合体およびその部分または完全中和物、N-ビニルアセトアミド/2-アクリルアミド-n-オクタンスルホン酸共重合体およびその部分または完全中和物、N-ビニルアセトアミド/2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸共重合体およびその部分または完全中和物など。

【0030】側鎖に $-SO_3R$ 、 $-SO_3M$ を有するスルホン酸塩系共重合体としては、分子中にスルホン酸塩もしくはスルホン酸アミド、スルホン酸エステル等のスルホン酸塩に誘導しうる官能基を有する不飽和化合物をモノマー成分として含有する共重合体もしくは共重合体のケン化反応物が挙げられる。そのような不飽和化合物の具体例としては以下のような化合物が挙げられる。

【0031】

【化2】



【0032】これらモノマーの内一種のみを用いた単重合体を使用してもよいが、本発明に必要な親水性を示す範囲で二種以上を用いた共重合体やこれらのモノマーと他のモノマーとの共重合体を使用してもよい。共重合可能な他のモノマー成分の例としては、エチレン、プロピレン、イソブチレン、1-ブチレン、ジイソブチレン、メチルビニルエーテル、アクリロニトリル、アクリル酸エステル類、メタクリル酸エステル類、アクリルアミド類、メタクリルアミド類、ビニルエステル類、スチレン類等の公知のモノマーが挙げられる。アクリル酸エステル類、メタクリル酸エステル類、アクリルアミド類、メタクリルアミド類、ビニルエステル類、スチレン類の具体例は前述の通りである。

【0033】スルホン酸塩又はこれに転化しうる基を

有する不飽和化合物をモノマーとして含有する重合体は、通常ラジカル重合により調製される。これらスルホン酸塩系共重合体はランダムポリマー、ブロックポリマー、グラフトポリマー等何れでもよいが、ランダムポリマーであることが好ましく、公知の方法を用いて製造することができる。例えば高分子化学、7巻、142頁(1950)。すなわち、これらカルボン酸塩系共重合体は、ランダムポリマー、ブロックポリマー、グラフトポリマー等何れでもよいが、ランダムポリマーであることが好ましく、重合方式によって適宜選択されるが、例えばジ- α -ブチルパーオキシド、ベンゾイルパーオキシド等のパーオキシド類、過硫酸アンモニウム等の過硫酸塩類、アゾビスイソブチロニトリル等のアゾ化合物等の重合開始剤を用いたラジカル重合により合成される。

重合方式としては、溶液重合、乳化重合、懸濁重合等が摘要される。

【0034】これらスルホン酸塩系共重合体を合成する際に用いられる溶媒としては、例えばテトラヒドロフラン、エチレンジクロリド、シクロヘキサノン、メチルエチルケトン、アセトン、メタノール、エタノール、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、2-メトキシエチルアセテート、ジエチレングリコールジメチルエーテル、1-メトキシ-2-プロパノール、1-メトキシ-2-プロピルアセテート、N, N-ジメチルホルムアミド、N, N-ジメチルアセトアミド、トルエン、酢酸エチル、乳酸メチル、乳酸エチル、ジメチルスルホキシド、水等が挙げられる。これらの溶媒は単独であるいは2種以上混合して用いられる。これらスルホン酸塩共重合体の重合度は特に限定されるものではない。

【0035】上記に説明した共重合体はアルカリ触媒の存在下でケン化反応することが好ましい。ケン化反応に用いられる溶媒としては水、アルコール及びアルコール水溶液が好ましい。また、ケン化反応に用いられる触媒としては公知のアルカリ触媒が用いられるが、特に水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等のアルカリ金属水酸化物が好ましい。ケン化反応は該重合体又は該共重合体を

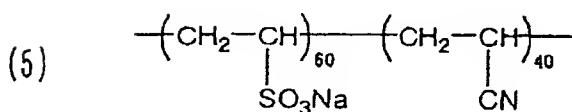
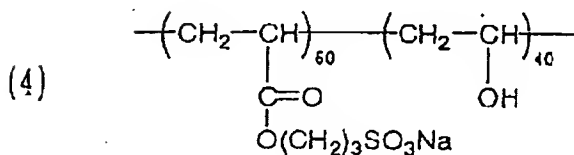
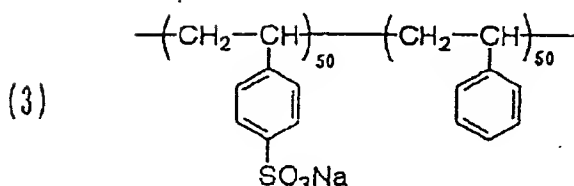
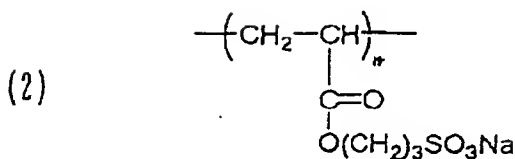
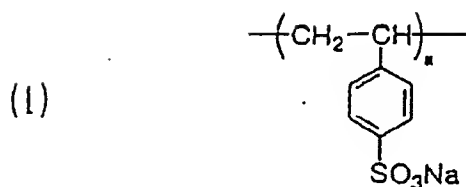
前述の溶媒に溶解又は分散させ、そこにアルカリ触媒を添加し20～80℃で1～24時間攪拌することにより達成される。

【0036】また、本発明のケン化反応物は、公知の方法によって塩を任意に変えることが可能である。通常用いられる塩形成物質としては、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化アンモニウム、モノメチルアミン、ジメチルアミン、トリメチルアミン、モノエチルアミン、ジエチルアミン、トリエチルアミン、モノイソプロピルアミン、ジイソプロピルアミン、トリイソプロピルアミン、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、モノイソプロパノールアミン、ジイソプロパノールアミン、トリイソプロパノールアミン、N, N-ジメチルエタノールアミン、N, N-ジメチルイソプロパノールアミン、シクロヘキシルアミン、ベンジルアミン、アニリン、ビリジンなどが挙げられる。また、マグネシウム、カルシウムなどのアルカリ土類金属塩類の多価金属塩類も前記の塩と混合塩の形態で添加することが可能である。

【0037】スルホン酸塩系共重合体の具体例としては以下のようなポリマーが挙げられる。

【0038】

【化3】



【0039】上記の親水性高分子化合物の内て本発明の効果を十分に発揮する上で好ましい親水性を有するポリマーは、カルボン酸塩系共重合体、NVA系共重合体、スルホン酸塩系共重合体、ポリビニルアルコールであり、より好ましくはカルボン酸塩系共重合体、NVA系共重合体、スルホン酸塩系共重合体である。

【0040】カルボン酸塩系共重合体の中でも好ましいのは、アクリル酸、メタクリル酸との重合体又は共重合体、 α -オレフィン、ビニル化合物と無水マレイン酸との共重合体であり、さらに好ましいのはビニルエステルと(メタ)アクリル酸エステル共重合体のケン化反応生成物である(以下の説明で(メタ)アクリル酸とあるのはアクリル酸はメタクリル酸を略したものである)。該共重合体の中でも(メタ)アクリル酸エステル成分が該共重合体の20~80モル%を占めることが好ましく、さらに吸水性と親水性中間層の力学強度を両立させるには30~70モル%であることがより好ましい。また、NVA系共重合体の中で好ましいのは、NVAとアクリル

ル酸、メタクリル酸、無水マレイン酸等のカルボン酸との共重合体であり、吸水性と耐久性の観点からNVA単位は全モノマー成分中の10モル%以上であることが好ましく、40モル%以上であることがより好ましい。

【0041】更にスルホン酸塩系共重合体として好ましいのはスチレンスルホン酸塩、スチレンスルホン酸エステルの重合体、共重合体あるいはスチレンスルホン酸塩又はスチレンスルホン酸エステルと(メタ)アクリル酸、(メタ)アクリル酸エステル、ビニルエステル及び/又は無水マレイン酸との共重合体あるいはそれら重合体、共重合体のケン化反応生成物である。吸水性と耐久性の観点からスチレンスルホン酸塩あるいはスチレンスルホン酸エステル単位が全モノマー中の20モル%以上であることが好ましく、50モル%であることがさらに好ましい。

【0042】また、これらの側鎖に-COOR、-COM、-SOR、-SO₂R、-SO₃R、-SOM、-SO₂M、-SO₃M、-OH、-NR¹R² から選

ばれる官能基を有する親水性高分子化合物としての天然高分子化合物にはデンプン-スチレンスルホン酸系グラフト重合体、デンプン-ビニルスルホン酸系グラフト重合体、デンプン-アクリルアミド系グラフト重合体、カルボキシル化メチルセルロース、セルロース-スチレンスルホン酸系グラフト重合体、カルボキシメチルセルロース系架橋体等が挙げられる。

【0043】本発明に用いられる(2)分子内にアルキレンオキシド基を有する親水性高分子化合物は、主鎖あるいは側鎖にアルキレンオキシド基を有するものであれば特に制限はなく、具体的には、例えば、ポリエチレンオキサイド、ポリ(エチレンオキサイド-co-プロピレンオキサイド)等が挙げられ、また、天然高分子化合物としては、デンプン-アクリロニトリル系グラフト重合体加水分解物、デンプン-アクリル酸系グラフト重合体、メチルセルロース、ヒドロキシプロピルメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、キサンタン酸セルロース、セルロース-アクリロニトリル系グラフト重合体、ヒアルロン酸、アガロース、コラーゲン、ミルクカゼイン、酸カゼイン、レンネットカゼイン、アンモニアカゼイン、カリ化カゼイン、ホウ砂カゼイン、グルー、ゼラチン、グルテン、大豆蛋白、アルギン酸塩、アルギン酸アンモニウム、アルギン酸カリウム、アルギン酸ナトリウム、アラビアガム、トラガcantガム、カラヤガム、グアールガム、ロカストビーンガム、アイリッシュモス、大豆レシチン、ベクチン酸、澱粉、カルボキシル化澱粉、寒天、デキストリン、マンナン等を挙げることができる。本発明における親水性保護層には、上記の親水性高分子化合物以外に発明の効果を損なわない範囲で必要に応じて以下のような化合物を構成成分として含んでもよい。

【0044】本発明の平版印刷版の親水性保護層中には、親水性効果増強のため、EP703499号明細書に記載されているような無機粒子、例えば、酸化チタン、酸化ジルコン、シリカ、アルミナなどの無機塩を添加することができる。

【0045】本発明の平版印刷版の親水性保護層中には、印刷条件に対する安定性を拡げるため、特開昭62-251740号公報や特開平3-208514号公報に記載されているような非イオン界面活性剤、特開昭59-121044号公報、特開平4-13149号公報に記載されているような両性界面活性剤を添加することができる。非イオン界面活性剤の具体例としては、ソルビタントリスチレート、ソルビタンモノパルミテート、ソルビタントリオレート、ステアリン酸モノグリセリド、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル等が挙げられる。両性界面活性剤の具体例としては、アルキルジ(アミノエチル)グリシン、アルキルホリアミノエチルグリシン塩酸塩、2-アルキル-N-カルボキシエチル-N-ヒドロキシエチルイミダゾリニウムベタイン

やN-テトラデシル-N, N-ベタイン型(例えば、商品名アモーゲンK、第一工業(株)製)等が挙げられる。上記非イオン界面活性剤及び両性界面活性剤の、この親水性保護層の全固形物中に占める割合は、0.05~15重量%が好ましく、より好ましくは0.1~5重量%である。

【0046】本発明の平版印刷版の親水性保護層は、通常上記各成分を溶媒に溶かして、適当な支持体上に塗布することにより製造することができる。ここで使用する溶媒としては、エチレンジクロライド、シクロヘキサノン、メチルエチルケトン、メタノール、エタノール、プロパノール、エチレングリコールモノメチルエーテル、1-メトキシ-2-プロパノール、2-メトキシエチルアセテート、1-メトキシ-2-プロピルアセテート、ジメトキシエタン、乳酸メチル、乳酸エチル、N, N-ジメチルアセトアミド、N, N-ジメチルホルムアミド、テトラメチルウレア、N-メチルピロリドン、ジメチルスルホキシド、スルホラン、γ-ブチロラクトン、トルエン、水等をあげることができるがこれに限定されるものではない。

【0047】これらの溶媒は単独あるいは混合して使用される。溶媒中の上記成分(添加剤を含む全固形分)の濃度は、好ましくは1~50重量%である。塗布する方法としては、種々の方法を用いることができるが、例えば、バーコーター塗布、回転塗布、スプレー塗布、カーテン塗布、ディップ塗布、エアナイフ塗布、ブレード塗布、ロール塗布等を挙げることができる。本発明の平版印刷版の親水性保護層中には、塗布性を良好するための界面活性剤、例えば特開昭62-170950号公報に記載されているようなフッ素系界面活性剤を添加することができる。好ましい添加量は、親水性中間層全固形物分に対し、0.01~1重量%更に好ましくは0.05~0.5重量%である。

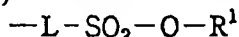
【0048】親水性保護層は、露光部における親水性バリヤー面の機能をも発現するものであり、このことから、塗布、乾燥後に得られる支持体上の塗布量(固形分)は、一般的に0.5mg/m²~5.0g/m²が好ましく、より好ましくは1mg/m²~3.0g/m²、さらに好ましくは2mg/m²~1.0g/m²である。塗布量が、0.5mg/m²未満であると親水性が不十分となり、5.0g/m²を超えて塗布しても効果の向上は見られず、かえって感度低下がおこるため好ましくない。なお上記の親水性高分子化合物は、該保護層以外にも、必要に応じて設けることができる、画像記録層の下塗り層(中間層)に主成分として含有させるようにして用いることができる。

【0049】次に、本発明の平版印刷版用原版の画像形成層である、親水性支持体上に形成され、熱により側鎖が親水性に変化する疎水性高分子化合物および光熱変換材料を含有する層としては、以下に示す疎水性高分子化

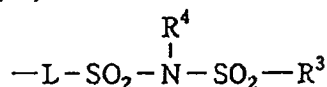
合物および光熱変換材料を含有する層である。なお、本発明の平版印刷版用原版において、必要に応じて、該画像形成層の下塗り層として、前記親水性高分子化合物を含有させた親水性中間層を設けることができる。

〔疎水性高分子化合物〕本発明で用いられる平版印刷版用原版の画像記録層に含まれる、熱により側鎖が親水性

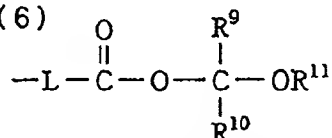
一般式 (2)



一般式 (4)



一般式 (6)



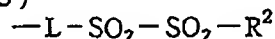
【0051】(式中、Lは疎水性高分子化合物主鎖に連結した多価の非金属原子から成る有機基を表し、 R^1 はアリール基、アルキル基又は環状イミド基を表し、 R^2 、 R^3 はアリール基又はアルキル基を表し、 R^4 はアリール基、アルキル基又は $-SO_2$ 、 R^5 を表し、 R^5 はアリール基又はアルキル基を表し、 R^6 、 R^7 及び R^8 はそれぞれ独立にアリール基又はアルキル基を表し、 R^6 、 R^7 及び R^8 の内の任意の2つもしくは3つで環を形成してもよい。 R^9 及び R^{10} の内の一方は水素原子を、他方は水素原子、アリール基又はアルキル基を表

に変化する疎水性高分子化合物としては、特に限定されないが、下記一般式(2)～(6)の何れかで表される官能基の内の少なくとも一つを側鎖に有するものが挙げられる。

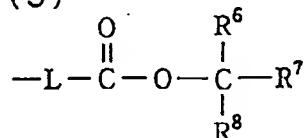
【0050】

【化4】

一般式 (3)



一般式 (5)

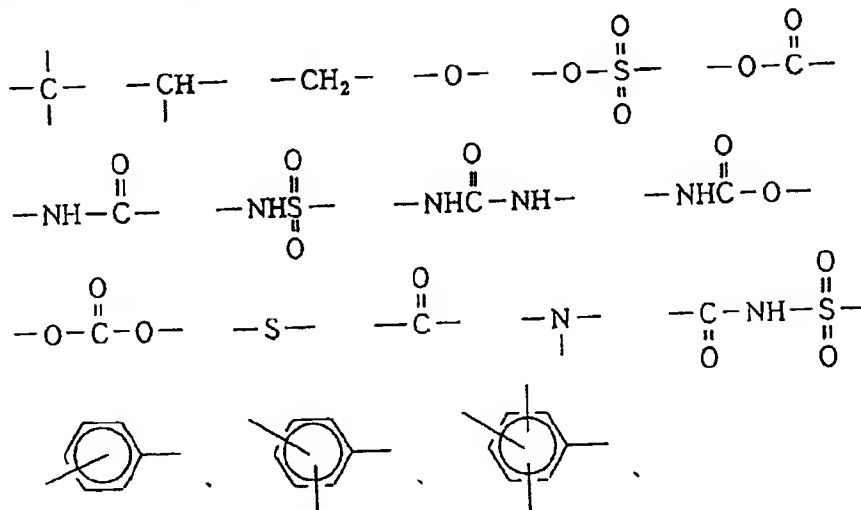


し、 R^{11} はアルキル基を表し、 R^9 と R^{11} 又は R^{10} と R^{11} で環を形成してもよい。)

【0052】Lは非金属原子からなる多価の連結基であって、1～60個の炭素原子、0～10個の窒素原子、0～50個の酸素原子、1～100個の水素原子、及び0～20個の硫黄原子から成り立つものである。より具体的には下記の構造単位が組み合わさって構成されるものを挙げることができる。

【0053】

【化5】



多価ナフタレン、多価アントラセン

【0054】多価の連結基が置換基を有する場合、置換基としてはメチル、エチルなどの炭素数1から20までのアルキル基、フェニル、ナフチルなどの炭素数6から16までのアリール基、水酸基、カルボキシル基、スルホンアミド基、N-スルホニルアミド基、アセトキシのような炭素数1から6までのアシルオキシ基、メトキ

シ、エトキシのような炭素数1から6までのアルコキシ基、塩素、臭素のようなハロゲン原子、メトキシカルボニル、エトキシカルボニル、シクロヘキシルオキシカルボニルのような炭素数2から7までのアルコキシカルボニル基、シアノ基、ト-ブチルカーボネートのような炭酸エステル基などを用いることができる。

【0055】 $R^1 \sim R^5$ がアリール基若しくは置換アリール基を表わすとき、アリール基には炭素環式アリール基と複素環式（ヘテロ）アリール基が含まれる。炭素環式アリール基としては、フェニル基、ナフチル基、アントラセニル基、ピレニル基等の炭素数6から19のものが用いられる。また、複素環式アリール基としては、ピリジル基、フリル基、その他ベンゼン環が縮環したキノリル基、ベンゾフリル基、チオキサントン基、カルバゾール基等の炭素数3～20、ヘテロ原子数1～5を含むものが用いられる。 $R^1 \sim R^5$ がアルキル基若しくは置換アルキル基を表わすとき、当該アルキル基としてはメチル基、エチル基、イソプロピル基、*tert*-ブチル基、シクロヘキシル基等の直鎖状、分岐状若しくは環状の炭素数1から25までのものが用いられる。

【0056】 $R^1 \sim R^5$ が置換アリール基、置換ヘテロアリール基、置換アルキル基であるとき、置換基としてはメトキシ基、エトキシ基等の炭素数1～10までのアルコキシ基、フッ素原子、塩素原子、臭素原子等のハロゲン原子、トリフルオロメチル基、トリクロロメチル基のようなハロゲン置換されたアルキル基、メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、*tert*-ブチルオキシカルボニル基、*p*-クロロフェニルオキシカルボニル基等の炭素数2から15までのアルコキシカルボニル基若しくはアリールオキシカルボニル基；水酸基；アセチルオキシ基、ベンゾイルオキシ基、*p*-ジフェニルアミノベンゾイルオキシ基等のアシルオキシ基；*tert*-ブチルオキシカルボニルオキシ基等のカルボネート基；*tert*-ブチルオキシカルボニルメチルオキシ基、2-ピラニルオキシ基等のエーテル基；アミノ基、ジメチルアミノ基、ジフェニルアミノ基、モルフォリノ基、アセチルアミノ基等の置換、非置換のアミノ基；メチルチオ基、フェニルチオ基等のチオエーテル基；ビニル基、スチリル基等のアルケニル基；ニトロ基；シアノ基；ホルミル基、アセチル基、ベンゾイル基等のアシル基；フェニル基、ナフチル基のようなアリール基；ピリジル基のようなヘテロアリール基等を挙げることができる。また $R^1 \sim R^5$ が置換アリール基、置換ヘテロアリール基であるとき、置換基として前述の他にもメチル基、エチル基等のアルキル基を用いることができる。

【0057】 R^1 が環状イミド基を表すとき、環状イミドとしては、琥珀酸イミド、フタル酸イミド、シクロヘキサンジカルボン酸イミド、ノルボルネンジカルボン酸イミド等の炭素原子4～20までのものを用いることができる。

【0058】上記のうち R^1 として特に好ましいものは、ハロゲン、シアノ、ニトロ等の電子吸引性基で置換されたアリール基、ハロゲン、シアノ、ニトロ等の電子吸引性基で置換されたアルキル基、2級若しくは3級の分岐状のアルキル基、環状アルキル基及び環状イミドである。また、上記のうち $R^2 \sim R^5$ として特に好ましい

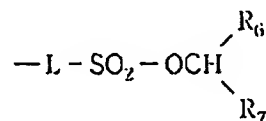
ものは、ハロゲン、シアノ、ニトロ等の電子吸引性基で置換されたアリール基、ハロゲン、シアノ、ニトロ等の電子吸引性基で置換されたアルキル基、及び2級若しくは3級の分岐状のアルキル基である。上記のうち $R^6 \sim R^{11}$ として好ましいものは、アルキル基又はアリール基であって、 R^6 、 R^7 及び R^8 の内の任意の2つもしくは3つで環を形成した場合、及び、 R^9 と R^{11} 又は R^{10} と R^{11} で環を形成した場合である。また、このとき、アルキル基、アリール基は置換基を有していてもよく、好ましい置換基としては、メチル基、メトキシ基、ハロゲン原子等が挙げられる。

【0059】前記一般式(2)～(6)で表される官能基を有し、熱により親水性に変化する疎水性高分子化合物の中でも、一般式(2)、(5)、(6)で表される官能基を有する化合物が好ましく、特に一般式(2)で表される官能基を有する化合物との組合せで有効であり、下記一般式(7)で表される2級アルキル基を有する化合物が更に好ましい。

【0060】

【化6】

一般式(7)

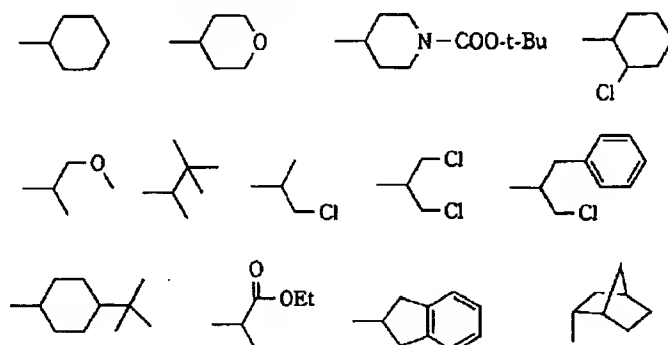


【0061】 R^6 、 R^7 は置換もしくは非置換アルキル、置換もしくは非置換アリール基を表し、また、 R^6 、 R^7 はそれが結合している2級炭素原子(CH)と共に環を形成してもよい。 R^6 、 R^7 が置換もしくは非置換アルキル基を表すとき、アルキル基としてはメチル基、エチル基、イソプロピル基、*tert*-ブチル基、シクロヘキシル基などの直鎖状、分岐状、もしくは環状のアルキル基が挙げられ、炭素数1から25までのものが好適に用いられる。 R^6 、 R^7 が置換もしくは非置換アリール基を表すとき、アリール基には炭素環式アリール基と複素環式アリール基が含まれる。炭素環式アリール基としてはフェニル基、ナフチル基、アントラセニル基、ピレニル基など炭素数6から19のものが用いられる。また、複素環式アリール基としてはピリジル基、フリル基、その他ベンゼン環が縮環したキノリル基、ベンゾフリル基、チオキサントン基、カルバゾール基などの炭素数3～20、ヘテロ原子数1～5を含むものが用いられる。

【0062】 R^6 、 R^7 が置換アルキル基、置換アリール基であるとき、置換基としてはメトキシ基、エトキシ基などの炭素数1～10までのアルコキシ基、フッ素原子、塩素原子、臭素原子などのハロゲン原子、トリフルオロメチル基、トリクロロメチル基のようなハロゲン置換されたアルキル基、メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、*tert*-ブチルオキシカルボニル基、*p*-クロロフェニルオキシカルボニルなどの炭素数2から15

までのアルコキシカルボニル基またはアリールオキシカルボニル基；水酸基；アセチルオキシ、ベンゾイルオキシ、p-ジフェニルアミノベンゾイルオキシなどのアシルオキシ基；t-ブチルオキシカルボニルオキシ基などのカルボネート基；t-ブチルオキシカルボニルメチルオキシ基、2-ピラニルオキシ基などのエーテル基；アミノ基、ジメチルアミノ基、ジフェニルアミノ基、モルフォリノ基、アセチルアミノ基などの置換、非置換のアミノ基；メチルチオ基、フェニルチオ基などのチオエーテル基；ビニル基、ステリル基などのアルケニル基；ニトロ基；シアノ基；ホルミル基、アセチル基、ベンゾイル基などのアシル基；フェニル基、ナフチル基のようなアリール基；ピリジル基のようなヘテロアリール基等を挙げることができる。また、 R^6 、 R^7 が置換アリール基であるとき、置換基としては、前述したもの以外にもメチル基、エチル基などのアルキル基を用いることができる。

【0063】上記の R^6 、 R^7 としては、感材の保存安



【0065】前記一般式(7)中、Lは前記一般式(2)～(6)と同じである。

【0066】本発明における感熱高分子化合物の合成に好適に使用される、一般式(2)～(6)で表される官

能基に優れる点で、置換、非置換のアルキル基が好ましく、経時安定性の点で、アルコキシ基、カルボニル基、アルコキシカルボニル基、シアノ基、ハロゲン基などの電子吸引性基で置換された2級のアルキル基、もしくはシクロヘキシル基、ノルボルニル基などの2級のアルキル基が特に好ましい。物性値としては、重クロロホルム中、プロトンNMRにおける2級メチン水素のケミカルシフトが4.4 ppmよりも低磁場に現れる化合物が好ましく、4.6 ppmよりも低磁場に現れる化合物がより好ましい。このように、電子吸引性基で置換された2級のアルキル基が特に好ましいのは、熱分解反応時に中間体として生成していると思われるカルボカチオンが電子吸引性基により不安定化し、分解が抑制されるためであると考えられる。具体的には、 $-CH(R^6)R^7$ の構造としては、下記式で表される構造が特に好ましい。

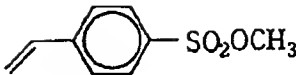
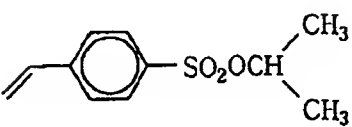
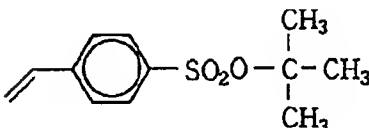
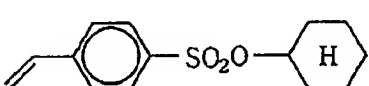
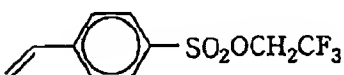
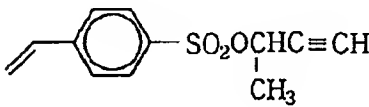
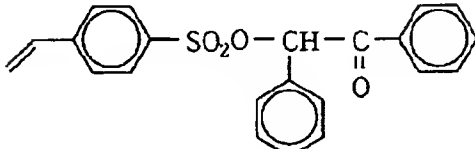
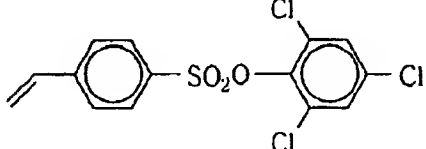
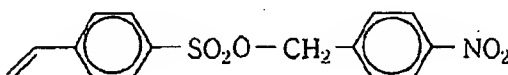
【0064】

【化7】

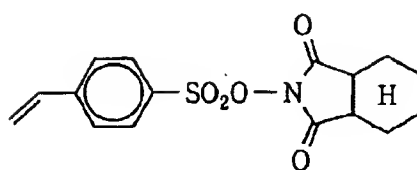
能基を有するモノマーの具体例を以下に示す。

【0067】

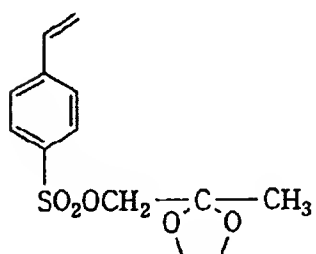
【化8】

- (1) 
- (2) 
- (3) 
- (4) 
- (5) 
- (6) 
- (7) 
- (8) 
- (9) 
- 【化9】

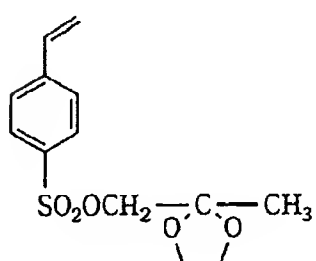
(10)



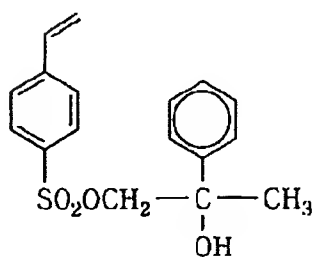
(11)



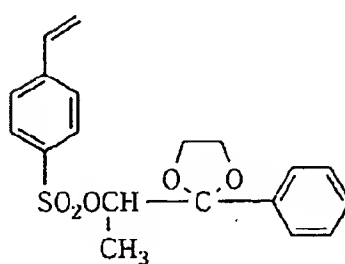
(12)



(13)



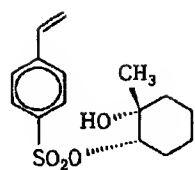
(14)



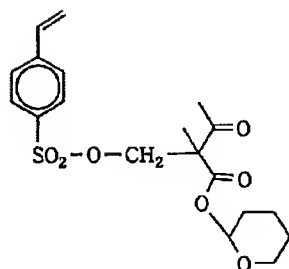
【0069】

【化10】

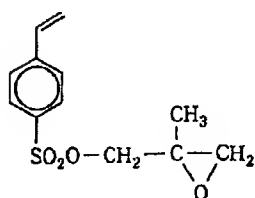
(15)



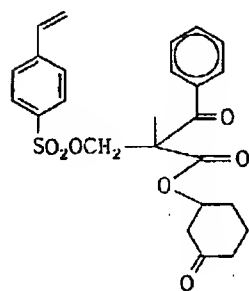
(16)



(17)

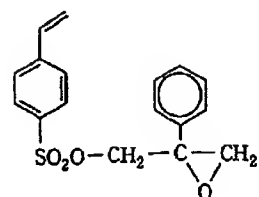


(18)

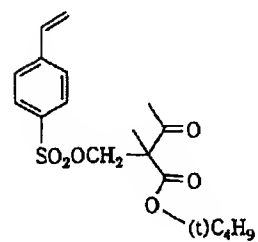


【0070】
【化11】

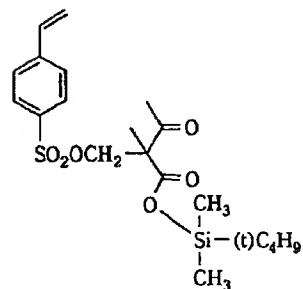
(19)



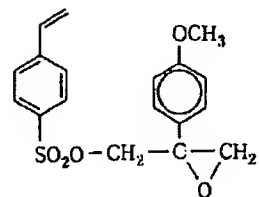
(20)



(21)

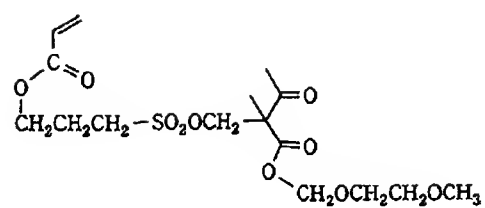


(22)

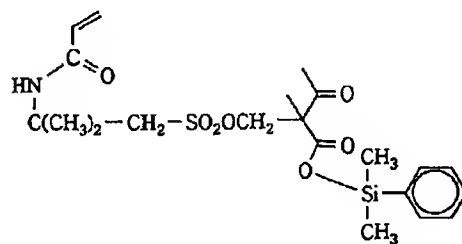


【0071】
【化12】

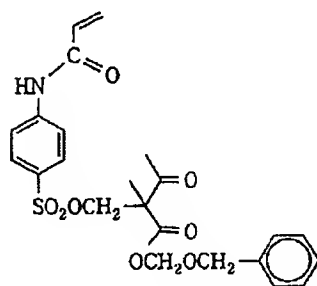
(23)



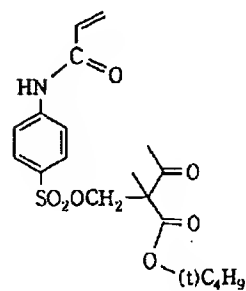
(24)



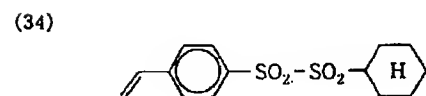
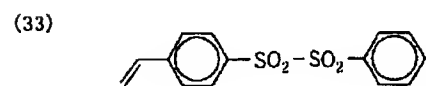
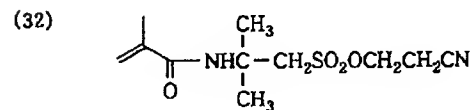
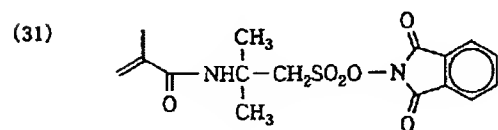
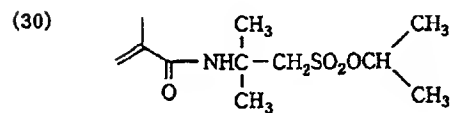
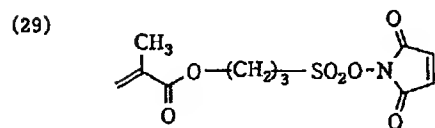
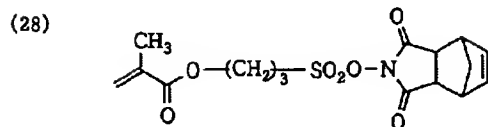
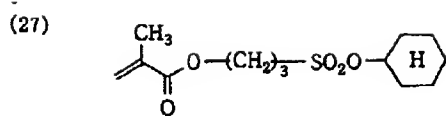
(25)



(26)

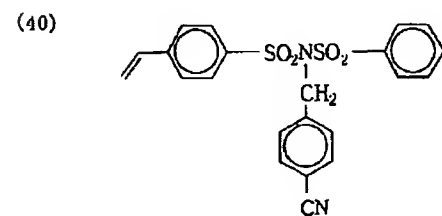
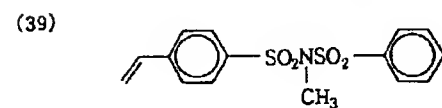
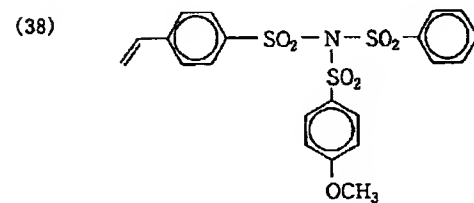
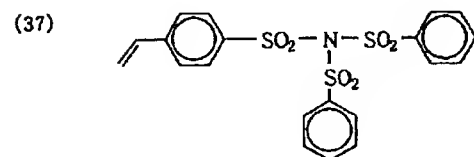
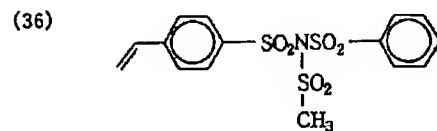
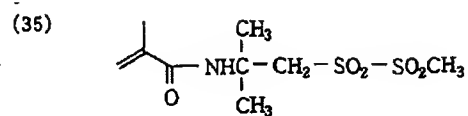


【0072】
【化13】



【0073】

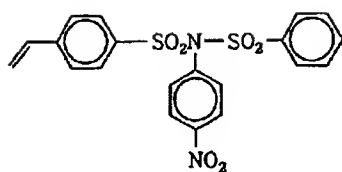
【化14】



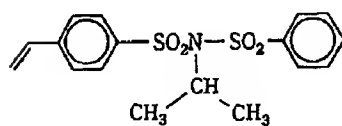
【0074】

【化15】

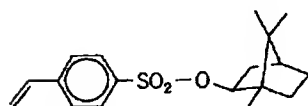
(41)



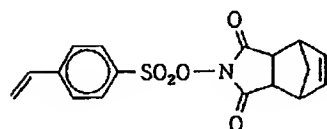
(42)



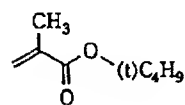
(43)



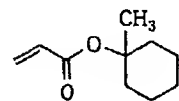
(44)



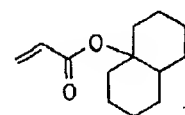
(45)



(46)



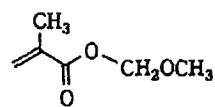
(47)



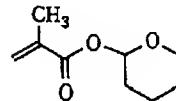
【0075】

【化16】

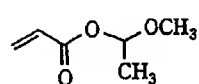
(48)



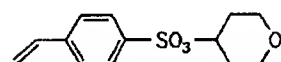
(49)



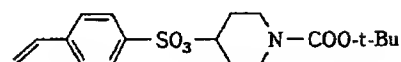
(50)



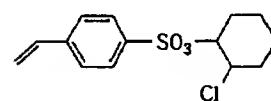
(51)



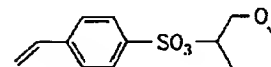
(52)



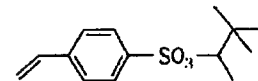
(53)



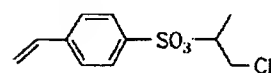
(54)



(55)

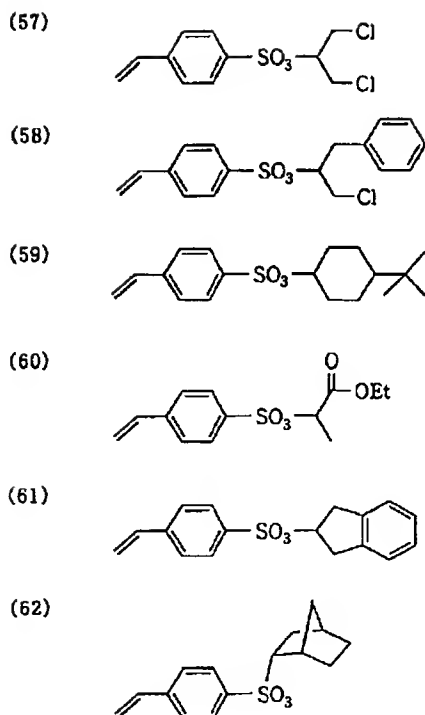


(56)



【0076】

【化17】



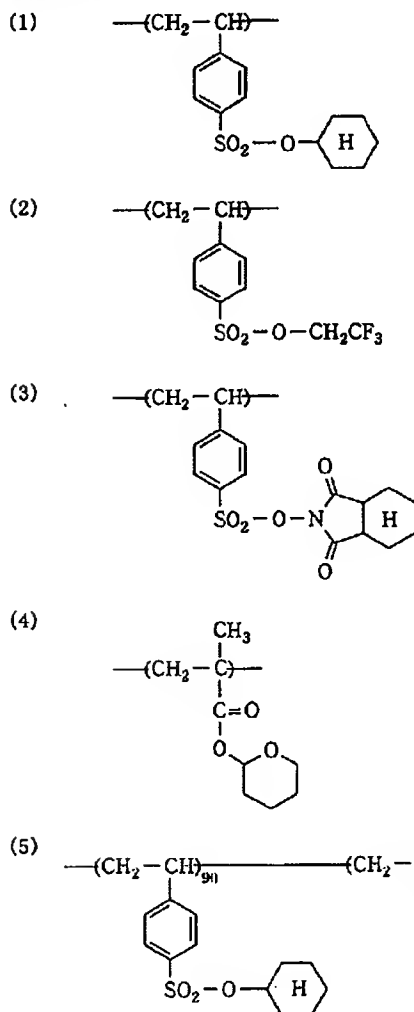
【0077】本発明では、好ましくは一般式(2)～(6)で表される官能基を有するモノマーの内の少なくとも何れか一つを用い、ラジカル重合により得られる高分子化合物を使用する。このような高分子化合物として、一般式(2)～(6)で表される官能基を有するモノマーの内一種のみを用いた単独重合体を使用してもよいが、二種以上を用いた共重合体やこれらのモノマーと他のモノマーとの共重合体を使用してもよい。本発明において、さらに好適に使用される高分子化合物は、上記モノマーと他の公知モノマーとのラジカル重合により得られる共重合体である。

【0078】共重合体に用いられる他のモノマーとして、例えば、アクリル酸エステル類、メタクリル酸エステル類、アクリルアミド類、メタクリルアミド類、ビニルエステル類、スチレン類、アクリル酸、メタクリル酸、アクリロニトリル、無水マレイン酸、マレイン酸イミド等の公知のモノマーも挙げられる。アクリル酸エステル類、メタクリル酸エステル類、アクリルアミド類、メタクリルアミド類、ビニルエステル類、スチレン類の具体例としては前述のような化合物が挙げられる。これらのモノマーのうち特に好適に使用されるのは、炭素原子数20以下のアクリル酸エステル類、メタクリル酸エステル類、アクリルアミド類、メタクリルアミド類、ビニルエステル類、スチレン類、アクリル酸、メタクリル酸、及びアクリロニトリルである。共重合体の合成に使用される一般式(2)～(6)で表される官能基を有するモノマーの割合は、5～99重量%であることが好ましく、さらに好ましくは10～95重量%である。

【0079】以下に、一般式(2)～(6)で表される官能基を有する高分子化合物の具体例を示す。

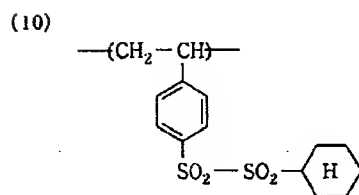
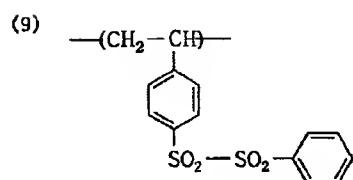
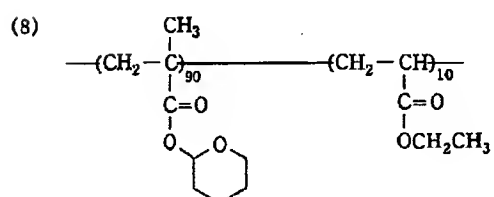
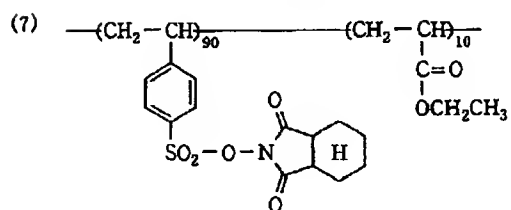
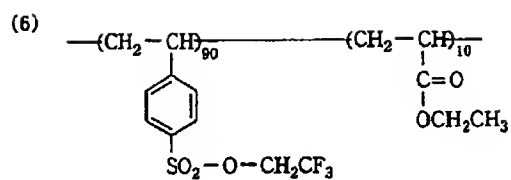
【0080】

【化18】



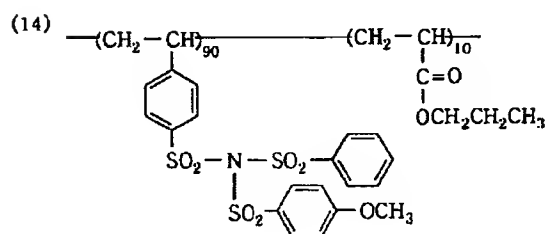
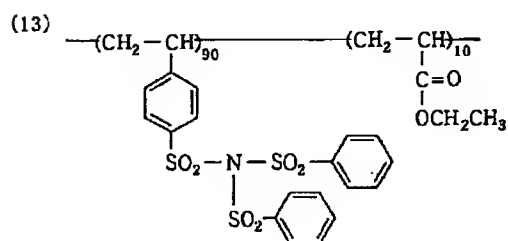
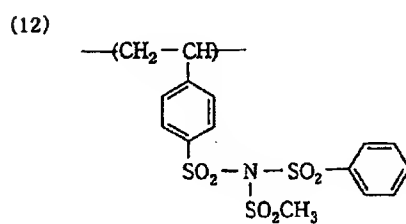
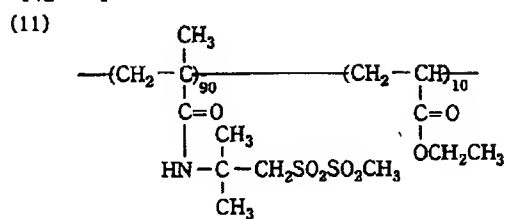
【0081】

【化19】



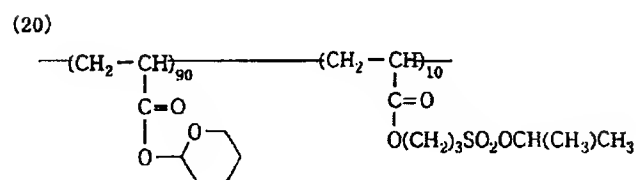
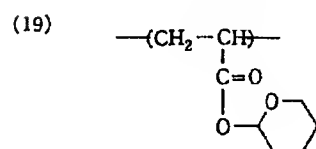
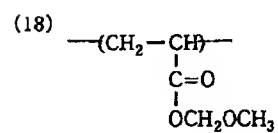
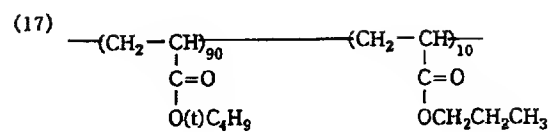
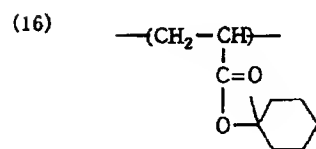
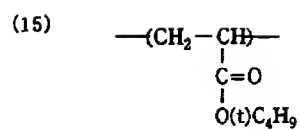
【0082】

【化20】



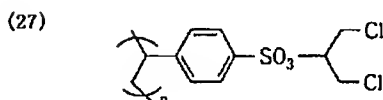
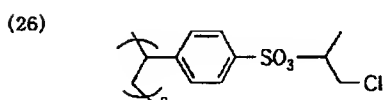
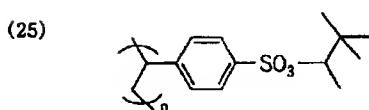
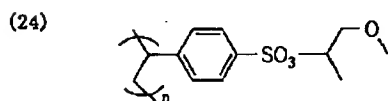
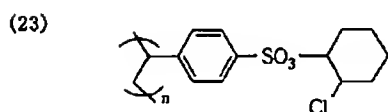
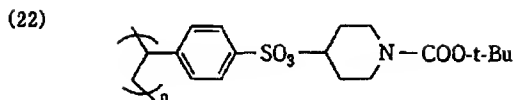
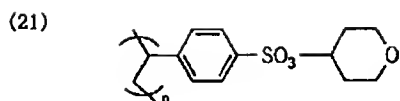
【0083】

【化21】

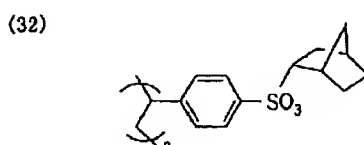
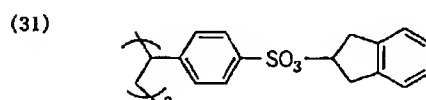
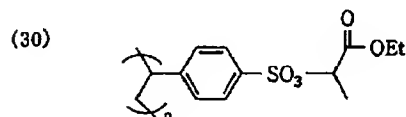
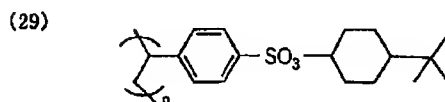
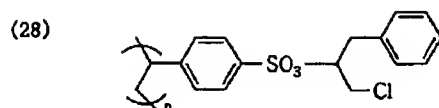


【0084】

【化22】



【0085】
【化23】



【0086】式中の数字は高分子化合物のモル組成を表す。

【0087】また、本発明で使用される一般式(2)～(6)で表される官能基の少なくとも何れか一つを有する高分子化合物の重量平均分子量は好ましくは2000以上であり、さらに好ましくは5000～30万の範囲であり、数平均分子量は好ましくは800以上であり、さらに好ましくは1000～25万の範囲である。多分散度(重量平均分子量/数平均分子量)は1以上が好ましく、さらに好ましくは1.1～10の範囲である。これらの高分子化合物は、ランダムポリマー、ブロックポリマー、グラフトポリマー等何れでもよいが、ランダムポリマーであることが好ましい。

【0088】本発明で使用される疎水性高分子化合物を合成する際に用いられる溶媒としては、テトラヒドロフラン、エチレンジクロリド等を単独で又は2種以上混合して用いることができる。本発明で使用される疎水性高分子化合物を合成する際に用いられるラジカル重合開始剤としては、アゾ系開始剤、過氧化物開始剤等公知の化合物が使用できる。本発明の平版印刷版用原版の画像記録層において、疎水性高分子化合物は記録層の全固形物分の50～90重量%、好ましくは70～90重量%の割合で使用することができる。添加量が50重量%未満の場合は、印刷画像が不鮮明になり、また添加量が90重量%を越える場合は、レーザー露光による画像形成が十分でなくなる。

【0089】本発明で使用される平版印刷版用原版の画像記録層の疎水性高分子化合物以外の構成成分としては

以下のような化合物が挙げられる。

【0090】〔光熱変換材料〕本発明の平版印刷版用原版の画像記録層に上記親水性高分子化合物と共に含有させる光熱変換材料としては、紫外線、可視光線、赤外線、白色光線等の光を吸収して熱に変換し得る物質ならば全て使用でき、例えば、カーボンブラック、カーボングラファイト、顔料、フタロシアニン系顔料、鉄粉、黒鉛粉末、酸化鉄粉、酸化鉛、酸化銀、酸化クロム、硫化鉄、硫化クロム等が挙げられる。特に、好ましいのは、波長760nmから1200nmの赤外線を有効に吸収する染料、顔料、または金属である。

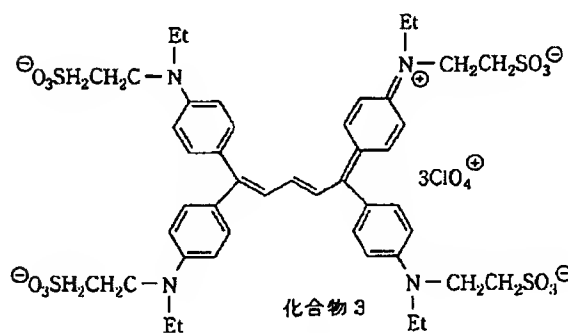
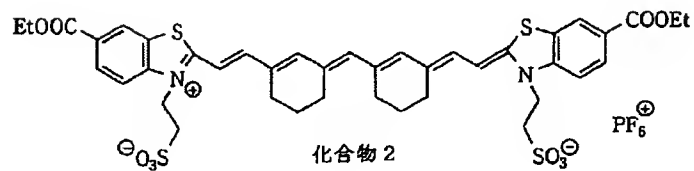
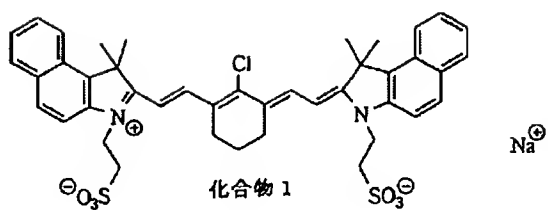
【0091】染料としては、市販の染料及び文献（例えば、「染料便覧」有機合成化学協会編集、昭和45年刊）に記載されている公知のものが利用できる。具体的には、アゾ染料、金属錯塩アゾ染料、ピラゾロンアゾ染料、アントラキノン染料、フタロシアニン染料、カルボニウム染料、キノンイミン染料、メチン染料、シアニン染料、金属チオレート錯体等の染料が挙げられる。好ましい染料としては、例えば、特開昭58-125246号、特開昭59-84356号、特開昭59-202829号、特開昭60-78787号等に記載されているシアニン染料、特開昭58-173696号、特開昭58-181690号、特開昭58-194595号等に記載されているメチン染料、特開昭58-112793号、特開昭58-224793号、特開昭59-48187号、特開昭59-73996号、特開昭60-52940号、特開昭60-63744号等に記載されているナフトキノン染料、特開昭58-112792号等に

記載されているスクワリリウム色素、英国特許434,875号記載のシアニン染料等を挙げることができる。

【0092】また、米国特許第5,156,938号記載の近赤外吸収増感剤も好適に用いられ、また、米国特許第3,881,924号記載の置換アリールベンゾ（チオ）ピリリウム塩、特開昭57-142645号（米国特許第4,327,169号）記載のトリメチンチアピリリウム塩、特開昭58-181051号、同58-220143号、同59-41363号、同59-84248号、同59-84249号、同59-146063号、同59-146061号に記載されているピリリウム系化合物、特開昭59-216146号記載のシアニン色素、米国特許第4,283,475号に記載のペンタメチンチオピリリウム塩等や特公平5-13514号、同5-19702号公報に開示されているピリリウム化合物も好ましく用いられる。また、好ましい別の染料の例として、米国特許第4,756,993号明細書中に式（I）、（II）として記載されている近赤外吸収染料を挙げることができる。これらの染料のうち特に好ましいものとしては、シアニン色素、スクワリリウム色素、ピリリウム塩、ニッケルチオレート錯体が挙げられる。また、これらの中でも親水性基で置換された水可溶性色素が好ましい。以下に、上記の光熱変換材料の中で親水性近赤外吸収染料の具体例（化合物1）～（化合物15）を示すが、本発明がこれに限定されるものではない。

【0093】

【化24】



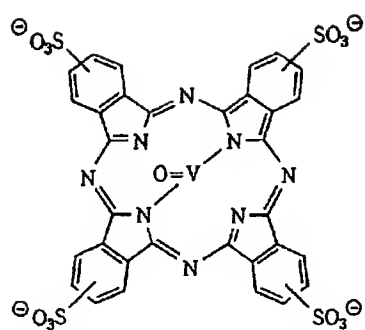
【0094】

【化25】

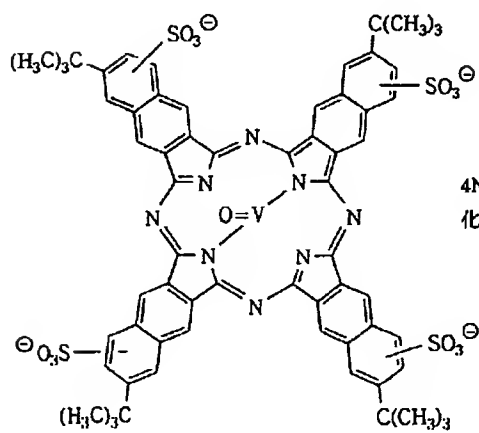
(25) 冊2000-71635 (P2000-71604

【0095】

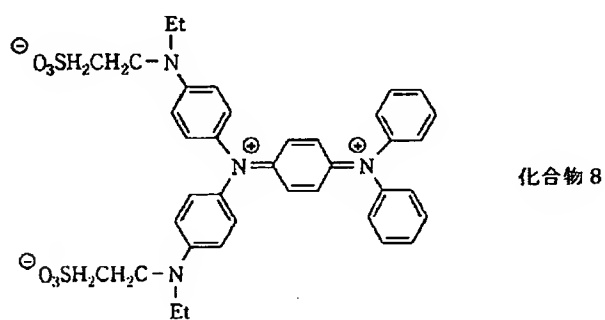
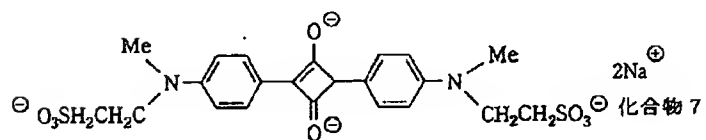
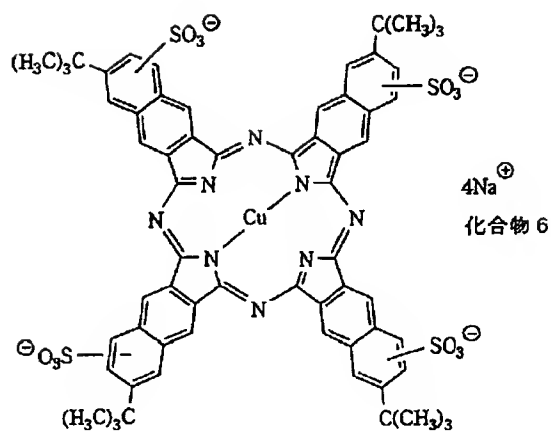
【化26】



4Na^+
化合物 4

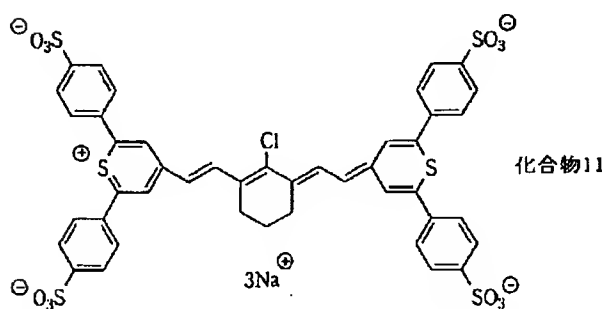
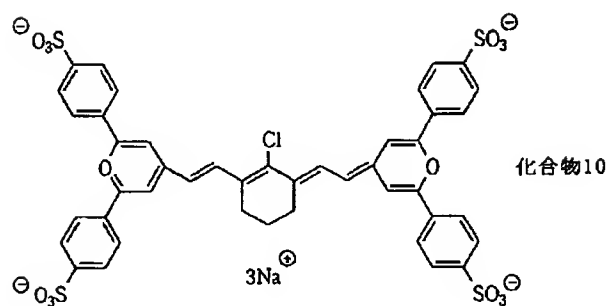
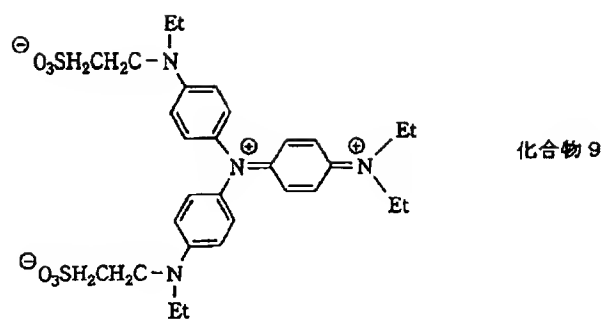


4Na^+
化合物 5



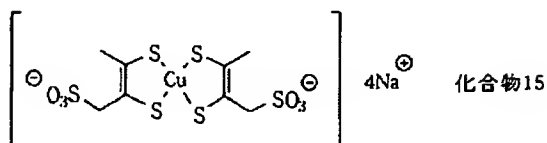
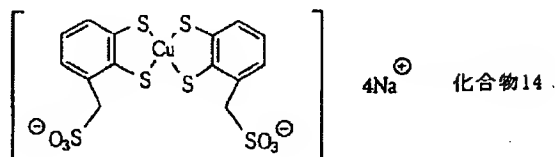
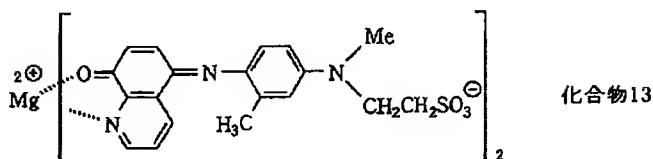
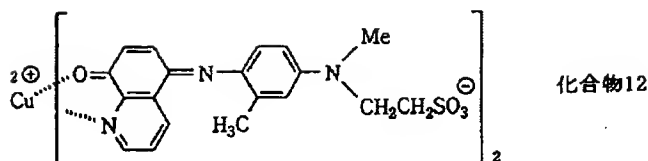
【0096】

【化27】



【0097】

【化28】



【0098】本発明において使用される顔料としては、市販の顔料及びカラーインデックス(C. I.)便覧、「最新顔料便覧」(日本顔料技術協会編、1977年刊)、「最新顔料応用技術」(CMC出版、1986年刊)、「印刷インキ技術」(CMC出版、1984年刊)に記載されている顔料が利用できる。顔料の種類としては、黒色顔料、黄色顔料、オレンジ色顔料、褐色顔料、赤色顔料、紫色顔料、青色顔料、緑色顔料、蛍光顔料、金属粉顔料、その他、ポリマー結合色素が挙げられる。具体的には、不溶性アゾ顔料、アゾレーキ顔料、縮合アゾ顔料、キレートアゾ顔料、フタロシアニン系顔料、アントラキノン系顔料、ペリレン及びペリノン系顔料、チオインジゴ系顔料、キナクリドン系顔料、ジオキサジン系顔料、イソインドリノン系顔料、キノフタロン系顔料、染付けレーキ顔料、アジン顔料、ニトロソ顔料、ニトロ顔料、天然顔料、蛍光顔料、無機顔料、カーボンブラック等が使用できる。これらの顔料のうち好ましいものはカーボンブラックである。

【0099】これら顔料は表面処理をせずに用いてもよく、表面処理を施して用いてもよい。表面処理の方法には樹脂やワックスを表面コートする方法、界面活性剤を付着させる方法、反応性物質(例えば、シランカップリング剤、エポキシ化合物、ポリイソシアネート等)を顔料表面に結合させる方法等が考えられる。上記の表面処

理方法は、「金属石鹸の性質と応用」(幸書房)、「印刷インキ技術」(CMC出版、1984年刊)及び「最新顔料応用技術」(CMC出版、1986年刊)に記載されている。

【0100】顔料の粒径は0.01 μm ~10 μm の範囲にあることが好ましく、0.05 μm ~1 μm の範囲にあることがさらに好ましく、0.1 μm ~1 μm の範囲にあることが特に好ましい。顔料の粒径が0.01 μm 未満のときは分散物の感光層塗布液中での安定性の点で好ましくなく、また、10 μm を越えると画像記録層の均一性の点で好ましくない。顔料を分散する方法としては、インク製造やトナー製造等に用いられる公知の分散技術が使用できる。分散機としては、超音波分散器、サンドミル、アトライター、パールミル、スーパーミル、ボールミル、インペラー、デスパーザー、KDミル、コロイドミル、ダイナトロン、3本ロールミル、加圧ニーダー等が挙げられる。詳細は、「最新顔料応用技術」(CMC出版、1986年刊)に記載がある。

【0101】これらの染料又は顔料は、画像記録層組成物の全固形分の0.01~50重量%、好ましくは0.1~10重量%、染料の場合特に好ましくは0.5~10重量%、顔料の場合特に好ましくは3.1~10重量%の割合で使用することができる。顔料又は染料の添加量が0.01重量%未満であると感度が低くなり、また

50重量%を越えると印刷時非画像部に汚れが発生する。

【0102】上記の光熱変換材料を使用するときの画像記録層材料の濃度は、露光波長での光学濃度(OD)において、少なくとも0.3、好ましくは0.5、より好ましくは1.0以上なければならない。ただしこのときのODは、画像記録層組成物を透明支持体に塗布し透過で測定したときの値とする。その他の成分としては、以下のような化合物が挙げられる。

【0103】[その他の成分]本発明では、上述の2つの成分が必須であるが、必要に応じてこれら以外に種々の化合物を添加してもよい。例えば、可視光域に大きな吸収を持つ染料を画像の着色剤として使用することができる。具体的には、オイルイエロー#101、オイルイエロー#103、オイルピンク#312、オイルグリーンBG、オイルブルーBOS、オイルブルー#603、オイルブラックBY、オイルブラックBS、オイルブラックT-505(以上、オリエン化学工業(株)製)、ピクトリアピュアブルー、クリスタルバイオレット(CI42555)、メチルバイオレット(CI42535)、エチルバイオレット、ローダミンB(CI145170B)、マラカイトグリーン(CI42000)、メチレンブルー(CI52015)等及び特開昭62-293247号公報に記載されている染料を挙げることができる。これらの染料は、レーザー露光後退色し、画像部と非画像部の区別が付きやすいので、添加する方が好ましい。尚、添加量は、画像記録層材料全固形分の0.01~10重量%である。

【0104】また、本発明における記録層には、印刷条件に対する安定性を広げるため、特開昭62-251740号公報や特開平3-208514号公報に記載されているような非イオン界面活性剤、特開昭59-121044号公報、特開平4-13149号公報に記載されているような両性界面活性剤を添加することができる。非イオン界面活性剤の具体例としては、ソルビタントリスチアレート、ソルビタンモノパルミテート、ソルビタントリオレート、ステアリン酸モノグリセリド、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル等が挙げられる。両性界面活性剤の具体例としては、アルキルジ(アミノエチル)グリシン、アルキルホリアミノエチルグリシン塩酸塩、2-アルキル-N-カルボキシエチル-N-ヒドロキシエチルイミダゾリニウムベタインやN-テトラデシル-N,N-ベタイン型(例えば、商品名アモーゲンK、第一工業(株)製)等が挙げられる。上記非イオン界面活性剤及び両性界面活性剤の画像記録層材料中に占める割合は、0.05~15重量%が好ましく、より好ましくは0.1~5重量%である。

【0105】更に本発明の画像記録層には必要に応じて、塗膜の柔軟性等を付与するために可塑剤が加えられる。例えば、ポリエチレングリコール、クエン酸トリブチ

ル、フタル酸ジエチル、フタル酸ジブチル、フタル酸ジヘキシル、フタル酸ジオクチル、リン酸トリクレジル、リン酸トリブチル、リン酸トリオクチル、オレイン酸テトラヒドロフルフリル、アクリル酸又はメタクリル酸のオリゴマー及びポリマー等が用いられる。

【0106】これら以外にも、エポキシ化合物、ビニルエーテル類、特願平7-18120に記載のヒドロキシメチル基を持つフェノール化合物、及びアルコキシメチル基を有するフェノール化合物等を添加してもよい。更に塗膜の強度を向上させるために他の高分子化合物を添加してもよい。

【0107】本発明の平版印刷版用原版の画像記録層は、通常上記各成分を溶媒に溶かして、前記の親水性中間層上に塗布することにより製造することができる。ここで使用する溶媒としては、エチレングリコライド、シクロヘキサノン、メチルエチルケトン、メタノール、エタノール、プロパノール、エチレングリコールモノメチルエーテル、1-メトキシ-2-プロパノール、2-メトキシエチルアセテート、1-メトキシ-2-プロピルアセテート、ジメトキシエタン、乳酸メチル、乳酸エチル、N,N-ジメチルアセトアミド、N,N-ジメチルホルムアミド、テトラメチルウレア、N-メチルピロリドン、ジメチルスルホキシド、スルホラン、γ-ブチロラクトン、トルエン、水等を挙げることができるがこれに限定されるものではない。これらの溶媒は単独又は混合して使用される。溶媒中の上記成分(添加剤を含む全固形分)の濃度は、好ましくは1~50重量%である。また塗布、乾燥後に得られる支持体上の塗布量(固形分)は、用途によって異なるが、平版印刷版用原版についていえば一般的に0.5~5.0g/m²が好ましい。塗布する方法としては、種々の方法を用いることができるが、例えば、バーコーター塗布、回転塗布、スプレー塗布、カーテン塗布、ディップ塗布、エアナイフ塗布、ブレード塗布、ロール塗布等を挙げることができる。

【0108】本発明の方法で用いる平版印刷版用原版の記録層には、塗布性を良化するための界面活性剤、例えば特開昭62-170950号公報に記載されているようなフッ素系界面活性剤を添加することができる。これらの添加量は、全画像記録層材料固形分中0.01~1重量%が好ましく、さらに好ましくは0.05~0.5重量%である。

【0109】本発明において使用される平版印刷版用原版の支持体は、その表面が親水性のものであれば、特に限定されない。平版印刷版用原版の支持体としては、寸法的に安定な板状物であれば特に限定されないが、例えば、紙、プラスチック(例えば、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレン等)がラミネートされた紙、金属板(例えば、アルミニウム、亜鉛、銅等)、プラスチックフィルム(例えば、二酢酸セルロース、三酢酸セル

ロース、プロピオン酸セルロース、酪酸セルロース、酢酸酪酸セルロース、硝酸セルロース、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレン、ポリスチレン、ポリプロピレン、ポリカーボネート、ポリビニルアセタール等)、上記の如き金属がラミネート若しくは蒸着された紙若しくはプラスチックフィルム等が含まれる。

【0110】本発明の支持体としては、ポリエステルフィルム又はアルミニウム板が好ましく、その中でも寸法安定性がよく、比較的安価であるアルミニウム板は特に好ましい。好適なアルミニウム板は、純アルミニウム板及びアルミニウムを主成分とし、微量の異元素を含む合金板であり、更にアルミニウムがラミネート又は蒸着されたプラスチックフィルムでもよい。アルミニウム合金に含まれる異元素には、ケイ素、鉄、マンガン、銅、マグネシウム、クロム、亜鉛、ビスマス、ニッケル、チタン等がある。合金中の異元素の含有量は高々10重量%以下である。本発明において特に好適なアルミニウムは、純アルミニウムであるが、完全に純粋なアルミニウムは精錬技術上製造が困難であるので、僅かに異元素を含有するものでもよい。このように本発明に適用されるアルミニウム板は、その組成が特定されるものではなく、従来より公知公用の素材のアルミニウム板を適宜に利用することができる。本発明で用いられるアルミニウム板の厚みはおよそ0.1mm~0.6mm程度、好ましくは0.15mm~0.4mm、特に好ましくは0.2mm~0.3mmである。

【0111】上記の支持体において、金属、特にアルミニウムの表面を有する支持体の場合には、砂目立て処理、ケイ酸ソーダ、フッ化ジルコニウム酸カリウム、リン酸塩等の水溶液への浸漬処理、あるいは陽極酸化処理などの表面処理がなされていることが好ましい。また、米国特許第2,714,066号明細書に記載されているように、砂目立てしたのちケイ酸ナトリウム水溶液に浸漬処理したアルミニウム板、米国特許第3,181,461号明細書に記載されているようにアルミニウム板を陽極酸化処理を行った後にアルカリ金属ケイ酸塩の水溶液に浸漬処理したものも好適に使用される。上記陽極酸化処理は、例えば、リン酸、クロム酸、硫酸、ホウ酸等の無機酸、若しくはシュウ酸、スルファミン酸等の有機酸またはこれらの塩の水溶液又は非水溶液の単独又は二種以上を組み合わせた電解液中でアルミニウム板を陽極として電流を流すことにより実施される。

【0112】砂目立て方法としては、機械的、化学的および電気化学的方法のいずれの方法も有効である。機械的方法としては、ボール研磨法、ブラスト研磨法、軽石のような研磨剤の水分散スラリーをナイロンブラシで擦りつけるブラシ研磨法などがあり、化学的方法としては、特開昭54-31187号公報に記載されているような鉍酸のアルミニウム塩の飽和水溶液に浸漬する方法が適しており、電気化学的方法としては塩酸、硝酸また

はこれらの組合せのような酸性電解液中で交流電解する方法が好ましい。このような粗面化方法のうち、特に特開昭55-137993号公報に記載されているような機械的粗面化と電気化学的粗面化を組合せた粗面化方法が、感脂性画像の支持体への接着力が強いので好ましい。上記の如き方法による砂目立ては、アルミニウム板の表面の中心線表面粗さ(Ha)が0.3~1.0 μ mとなるような範囲で施されることが好ましい。このようにして砂目立てされたアルミニウム板は必要に応じて水洗および化学的にエッチングされる。

【0113】エッチング処理液は、通常アルミニウムを溶解する塩基あるいは酸の水溶液より選ばれる。この場合、エッチングされた表面に、エッチング液成分から誘導されるアルミニウムと異なる被膜が形成されないものでなければならない。好ましいエッチング剤を例示すれば、塩基性物質としては水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、リン酸三ナトリウム、リン酸二ナトリウム、リン酸三カリウム、リン酸二カリウム等；酸性物質としては硫酸、過硫酸、リン酸、塩酸及びその塩等であるが、アルミニウムよりイオン化傾向の低い金属例えば亜鉛、クロム、コバルト、ニッケル、銅等の塩はエッチング表面に不必要な被膜を形成するから好ましくない。これらのエッチング剤は、使用濃度、温度の設定において、使用するアルミニウムあるいは合金の溶解速度が浸漬時間1分あたり0.3g/m²から40g/m²になる様に行なわれるのが最も好ましいが、これを上回るあるいは下回るものであっても差支えない。

【0114】エッチングは上記エッチング液にアルミニウム板を浸漬したり、該アルミニウム板にエッチング液を塗布すること等により行われ、エッチング量が0.5~10g/m²の範囲となるように処理されることが好ましい。上記エッチング剤としては、そのエッチング速度が早いという特長から塩基の水溶液を使用することが望ましい。この場合、スマットが生成するので、通常デスマット処理される。デスマット処理に使用される酸は、硝酸、硫酸、リン酸、クロム酸、フッ酸、ホウフッ化水素酸等が用いられる。これらのエッチング剤は、使用濃度、温度の設定において、使用するアルミニウムあるいは合金の溶解速度が浸漬時間1分あたり0.3g/m²から40g/m²になる様に行なわれるのが最も好ましいが、これを上回るあるいは下回るものであっても差支えない。

【0115】エッチング処理されたアルミニウム板は、必要により水洗及び陽極酸化される。陽極酸化は、この分野で従来より行なわれている方法で行なうことができる。具体的には、硫酸、リン酸、クロム酸、シュウ酸、スルファミン酸、ベンゼンスルホン酸等あるいはそれらの二種類以上を組み合わせた水溶液又は非水溶液中でアルミニウムに直流または交流の電流を流すと、アルミニウム支持体表面に陽極酸化被膜を形成させることができ

る。

【0116】陽極酸化の処理条件は使用される電解液によって種々変化するので一般には決定され得ないが、一般的には電解液の濃度が1～80重量%、液温5～70℃、電流密度0.5～60アンペア/dm²、電圧1～100V、電解時間30秒～50分の範囲が適当である。これらの陽極酸化処理の内でも、とくに英国特許第1,412,768号明細書に記載されている硫酸中で高電流密度で陽極酸化する方法および米国特許第3,511,661号明細書に記載されているリン酸を電解浴として陽極酸化する方法が好ましい。

【0117】本発明においては、上記の金属、特にアルミニウムの表面を有する支持体の場合には、砂目立て処理、ケイ酸ソーダ、フッ化ジルコニウム酸カリウム、リン酸塩等の水溶液への浸漬処理、あるいは陽極酸化処理などの表面処理がなされた後、必要に応じ、支持体の表面を親水化処理を行う。支持体の表面の親水化処理としては、特に限定されないが、後記のシリケート処理、ポリビニルホスホン酸処理、ゾルゲル処理、タモール処理等が挙げられる。

【0118】以下、シリケート処理について説明する。シリケート処理とは、支持体の表面を、アルカリ金属ケイ酸塩の水溶液を用いて親水化処理するものである。このアルカリ金属ケイ酸塩による親水化処理は、従来より知られている種々の方法を採用し得るが、アルカリ金属

ケイ酸塩のアルミニウム支持体表面上への付着量がSi原子の量として0.1～8mg/m²、好ましくは0.5～6mg/m²、さらに好ましくは0.5～4mg/m²とする必要がある。該付着量がSi原子の量として0.1mg/m²未満の場合は、汚れ性能が劣り、所期の目的が達せられない。また、現像液中にアルカリ金属ケイ酸塩を含まない現像液を用いた場合には、現像時の非画像部の白色化や現像時のカス、ヘドロの発生を防止できない。また、該付着量がSi原子の量として8mg/m²を越える場合は、耐刷性能が劣り、所期の目的が達せられない。

【0119】本発明において、上記のアルカリ金属ケイ酸塩の支持体表面上への付着量は、蛍光X線分析装置(XRF; X-ray Fluorescence Spectrometer)を用いて、検量線法によりSi原子の量(Simg/m²)として測定される。検量線を作成するための標準試料は、既知量のSi原子を含むケイ酸ナトリウム水溶液を、支持体の上の30mmφの面積内に均一に滴下後、乾燥させたものが用いられる。蛍光X線分析装置の機種としては特に限定はないが、後記実施例では、理学電機工業(株)製RIX3000を用い、下記条件にてSi-Kαスペクトルのピーク高さよりSi原子の量を測定した。

【0120】

装置	: 理学電機工業(株)製RIX3000
X線管球	: Rh
測定スペクトル	: Si-Kα
管電圧	: 50kV
管電流	: 50mA
スリット	: COARSE
分光結晶	: RX4
検出器	: F-PC
分析面積	: 30mmφ
ピーク位置(2θ)	: 144.75deg.
バックグラウンド(2θ)	: 140.70deg., 146.85deg.
積算時間	: 80秒/sample

【0121】この親水化処理は、アルカリ金属ケイ酸塩が0.001～30重量%、好ましくは0.01～10重量%、特に好ましくは0.1～5重量%で、25℃でのpHが10～13であるアルカリ金属ケイ酸塩水溶液に、後述の陽極酸化処理された支持体を4～40℃で0.5～120秒間、好ましくは2～30秒間浸漬する方法により、Si原子の付着量が上記特定量となるようアルカリ金属ケイ酸塩濃度、処理温度、処理時間等の処理条件を適宜選択して、好ましく行うことができる。この親水化処理を行うに当たり、アルカリ金属ケイ酸塩水溶液のpHが10より低いと液はゲル化し、13.0より高いと陽極酸化皮膜が溶解されてしまうので、この点注意を要する。

【0122】本発明の親水化処理に用いられるアルカリ金属ケイ酸塩としては、ケイ酸ナトリウム、ケイ酸カリウム、ケイ酸リチウムなどが使用される。本発明の親水化処理においては、必要に応じ、アルカリ金属ケイ酸塩水溶液のpHを高く調整するために水酸化物を配合することができ、その水酸化物としては水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化リチウムなどが挙げられる。また、必要に応じ、アルカリ金属ケイ酸塩水溶液にアルカリ土類金属塩もしくは第IVB族金属塩を配合してもよい。このアルカリ土類金属塩としては、硝酸カルシウム、硝酸ストロンチウム、硝酸マグネシウム、硝酸バリウムのような硝酸塩や、これらのアルカリ土類金属の硫酸塩、塩酸塩、リン酸塩、酢酸塩、シュウ酸塩、ホウ酸

塩などの水溶性の塩が挙げられる。第IVB族金属塩としては、四塩化チタン、三塩化チタン、フッ化チタンカリウム、シュウ酸チタンカリウム、硫酸チタン、四ヨウ化チタン、塩化酸化ジルコニウム、二酸化ジルコニウム、オキシ塩化ジルコニウム、四塩化ジルコニウムなどを挙げることができる。アルカリ土類金属塩もしくは第IVB族金属塩は単独または2以上組み合わせで使用することができる。これらの金属塩の好ましい使用量範囲は0.01~10重量%であり、さらに好ましい範囲は0.05~5.0重量%である。

【0123】本発明においては、上記親水化処理された支持体を、必要に応じ、酸性水溶液で処理することができる。この酸性水溶液としては、硫酸、硝酸、塩酸、シュウ酸、リン酸などの水溶液が挙げられる。また、この酸性水溶液処理は、親水化処理された支持体を、上記のような酸の濃度0.001~10重量%、好ましくは0.01~1重量%の水溶液に、温度15~70℃、好ましくは25~50℃で、0.5~120秒間、好ましくは2~30秒間程浸漬することにより行うのが適当である。この酸性水溶液処理により、親水化処理により支持体に付着したアルカリ金属ケイ酸塩の量を減少させるよう調整することができる。

【0124】次に、ポリビニルホスホン酸処理について説明する。ポリビニルホスホン酸処理とは、支持体の表面を、ポリビニルホスホン酸水溶液で親水化処理するものである。ポリビニルホスホン酸水溶液処理に使用される水溶液としては、濃度が0.01から10重量%、望ましくは0.1から5重量%、更に望ましくは0.2から2.5重量%、温度が10℃から70℃で望ましくは30℃から60℃であり、この水溶液に0.5秒から40秒、より望ましくは1秒から20秒浸漬することにより行うのが適当である。

【0125】ポリビニルホスホン酸水溶液の濃度が0.01重量%より低くなると後述の陽極酸化皮膜へのポリビニルホスホン酸の吸着量が少なくなり十分な耐刷力を得られず、一方、濃度が10重量%より高くなるとポリビニルホスホン酸の吸着量が多くなりすぎて払い汚れが劣化してしまう。また、処理温度が10℃より低くなると陽極酸化皮膜へのポリビニルホスホン酸の吸着量が少なくなり十分な耐刷力が得られず、一方、70℃より高くなるとポリビニルホスホン酸の吸着量が多くなりすぎて払い汚れが劣化してしまう。更に、浸漬時間が0.5秒よりも短くなると陽極酸化皮膜へのポリビニルホスホン酸の吸着量が少なくなり十分な耐刷力を得られず、一方、40秒より長くなるとポリビニルホスホン酸の吸着量が多くなりすぎて払い汚れが劣化してしまう。またポリビニルホスホン酸水溶液のpHは1.5以下が好ましい。

【0126】次に、ゾルゲル処理について説明する。ゾルゲル処理とは、特開平9-269593号に記載のゾ

ル液もしくは液状組成物を支持体の表面に塗布後、風乾ないし加熱乾燥させる処理である。この結果、金属-酸素-金属結合からなる無機高分子がゲル化すると同時に支持体表面と共有結合する。乾燥は溶媒、残留水及び場合により触媒を揮散させるために行なうものであるが、処理後の支持体の使用目的によっては工程を省くこともできる。この方法に従う液状組成物中の無機高分子部分と被処理金属表面との間の密着性を高めるため、積極的に温度をかけることもできる。この場合の乾燥工程は、溶媒、水等の揮散後も継続して実施し得る。乾燥及び場合により継続されるその後の加熱における最高温度は金属表面に植え付けられた官能基が分解しない範囲にあることが好ましい。従って、使用できる乾燥温度条件は室温~200℃、好ましくは室温~150℃、更に好ましくは室温~120℃である。乾燥時間は一般に30秒~30分間、好ましくは45秒~10分間、更に好ましくは1分~3分間である。本発明において用いられる液状組成物(有機シリコン化合物もしくはその溶液又はゾル液)の施工方法は、ハケ塗り、浸漬塗布、アトマイジング、スピンコーティング、ドクターブレード塗布等、各種のものも使用することができ、支持体表面の形状や必要とする処理膜厚等を勘案して決められる。支持体が金属板である場合、その金属表面を処理する時は、油状物などが付着していない清浄な面であることが好ましいが、油状物などの付着により著しく汚染されている場合を除き、そのままの状態で用いることができる。必要に応じて、機械的に凹凸をつけたものや、電解析出、電解エッチング等によって金属表面を粗面化してもよい。また、金属表面に自然酸化皮膜の生成したもの、又は陽極酸化、接触酸化等によって積極的に表面を酸化させたものも好適に使用し得る。地金金属とは別種の酸化物皮膜を溶射、塗布、CVD法等によって表面に設けたものも勿論使用し得る。

【0127】また、支持体の裏面には、必要に応じてバックコートが設けられる。かかるバックコートとしては特開平5-45885号公報記載の有機高分子化合物および特開平6-35174号公報記載の有機または無機金属化合物を加水分解および重縮合させて得られる金属酸化物からなる被覆層が好ましく用いられる。これらの被覆層のうち、 $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ 、 $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ 、 $\text{Si}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4$ 、 $\text{Si}(\text{OC}_4\text{H}_9)_4$ などのケイ素のアルコキシ化合物が安価で入手し易く、それから得られる金属酸化物の被覆層が親水性に優れており特に好ましい。

【0128】以上のようにして、本発明の平版印刷版用原版を作成することができる。この平版印刷版用原版は、波長760nmから1200nmの赤外線を放射する固体レーザー及び半導体レーザーにより画像露光される。本発明においては、溶解処理を行う必要がなく、レーザー照射すぐに印刷機に印刷版を装着し印刷を行うことが可能となり、レーザー照射工程と印刷工程の間に加

熱処理を行うことが不要となった。このような処理によって得られた平版印刷版はオフセット印刷機等にかから、多数枚の印刷に用いられる。

【0129】

【実施例】以下、実施例により、本発明を詳細に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

合成例1〔親水性高分子化合物の合成〕

酢酸ビニル60gとアクリル酸メチル40gに重合開始剤としてベンゾイルパーオキシド0.5gを加えたものを、分散安定剤として部分ケン化ポリビニルアルコール3gとNaCl 10gを含む水300ml中に分散させた。分散液を65℃において6時間攪拌し、懸濁重合を行った。得られた共重合体のアクリル酸メチル成分はNMRスペクトルから同定した結果48モル%であった。また30℃におけるベンゼン溶液中での極限粘度は2.10であった。次に該共重合体8.6gを200gのメタノールと10gの水及び5NのNaOH40mlからなるケン化反応液中に添加し攪拌懸濁させ、25℃において1時間ケン化反応を行った後、温度を65℃に昇温し、さらに5時間ケン化反応を行った。得られたケン化反応物はメタノールで十分に洗浄し、凍結乾燥した。ケン化度は98.3モル%であり、赤外吸収スペク

溶液〔A〕

感熱高分子化合物（No. 24）	4.0g
赤外線吸収色素（化合物1）	0.08g
フッ素系界面活性剤（メガファックF-177、 大日本インキ化学工業（株）製）	0.06g
メチルエチルケトン	20g
γ-ブチロラクトン	10g
1-メトキシ-2-プロパノール	8g

【0133】更に、下記の溶液〔B〕において、親水性高分子化合物の種類を表1に示すように変えて、3種類の溶液を調製した。この溶液をそれぞれ、上記の画像記録層上に塗布し、100℃で2分間乾燥して親水性保護

溶液〔B〕

親水性高分子化合物（表1）	1.0g
フッ素系界面活性剤（メガファックF-177、 大日本インキ化学工業（株）製）	0.06g
メチルアルコール	5.0g
精製水	5.0g

【0135】（比較例1）上記実施例の溶液〔B〕の塗布による親水性保護層を設けなかったこと以外は、上記実施例と同じ操作を行い、平版印刷版用原版〔C-1〕を得た。

【0136】

【表1】

トルの測定の結果、 1570cm^{-1} に —COO— 基に帰属される強い吸収が確認された。

【0130】（実施例1～3）厚さ0.30mmのアルミニウム板（材質1050）をトリクロロエチレン洗浄して脱脂した後、ナイロンブラシと400メッシュのパミストン—水懸濁液を用いその表面を砂目立てし、水でよく洗浄した。この板を45℃の25%水酸化ナトリウム水溶液に9秒間浸漬してエッチングを行い、水洗後、更に2%硝酸に20秒間浸漬して水洗した。このときの砂目立て表面のエッチング量は約 $3\text{g}/\text{m}^2$ であった。次にこの板を7%硫酸を電解液として電流密度 $15\text{A}/\text{dm}^2$ で $3\text{g}/\text{m}^2$ の直流陽極酸化皮膜を設けた後、水洗乾燥した。

【0131】次に、感熱高分子化合物の具体例、No. 18および親水性近赤外吸収染料の具体例、化合物1を用いて、下記の溶液〔A〕を調製した。この溶液をそれぞれ、上記の処理を施した支持体であるアルミニウム板に塗布し、80℃で3分間乾燥して画像記録層を塗布したアルミニウム板を得た。乾燥後の画像記録層塗布量は $1.2\text{g}/\text{m}^2$ であった。

【0132】

層を塗布した平版印刷版用原版〔B-1〕～〔B-3〕を得た。乾燥後の保護層塗布量は $1.3\text{g}/\text{m}^2$ であった。

【0134】

表 1

	平版印刷版用原版	保護層の親水性 高分子化合物
実施例1	〔B-1〕	合成例1
実施例2	〔B-2〕	メリマ-AC10L ¹⁾
実施例3	〔B-3〕	PVA KL318 ²⁾
比較例1	〔C-1〕	—

（註）1）日本純薬工業製、ポリアクリリル酸
2）クラレ工業製、カルボキシ変性PVA

【0137】得られた平版印刷版用原版〔B-1〕～〔B-3〕、〔C-1〕を、波長838nmの赤外線を

発する半導体レーザーにより版面レーザーパワー：200mW、走査速度：3.0m/sで露光した。露光後、110℃で1分間加熱処理した後、ハイデルKOR-D機で印刷した。この際、露光後の臭気発生の有無および印刷物の非画像部の指紋あとによる汚れが発生しているかどうかを観察した。結果を表2に示す。

【0138】

【表2】

表 2

	平版印刷版原版	臭気	指紋あと 印刷汚れ
実施例1	(B-1)	なし	なし
実施例2	(B-2)	なし	なし
実施例3	(B-3)	なし	なし
比較例1	(C-1)	あり	僅かあり

【0139】表2の結果より明らかなように、本発明の平版印刷版によれば、走査速度：3.0m/sという低エネルギーの露光によっても、何れも露光後の臭気発生が無く、印刷物の非画像部に汚れのない良好な印刷物が

得られた。

【0140】

【発明の効果】本発明の平版印刷版用原版によれば、紫外～可視光露光もしくは赤外線などの各種のレーザー露光により直接製版可能であり、画像露光後湿式現像処理やこすり等の特別な処理を必要とせず平版印刷版の製版が可能であり、さらに、画像露光した後そのまま印刷機に装着し、印刷することができる。また、本発明においては、画像記録層上に親水性高分子化合物を含有する親水性保護層を設けることにより、親水性保護層がバリア層としてガス等の透過を抑制するため、前記熱により側鎖が親水性に変化する疎水性高分子化合物の熱による脱離成分の臭気の発生が抑制されるという効果が得られる。更に、前記保護層が親水性であるため、指紋が付着しにくく、付着しても湿し水により除去されるという効果が得られ、露光後印刷時における印刷汚れが著しく改善される。

フロントページの続き

Fターム(参考) 2H025 AA00 AA01 AB03 AC01 AC08
BH03 CC20 DA02 EA01 FA10
FA12
2H096 AA07 AA08 BA16 BA20 CA03
CA20 EA02 EA04 FA01
2H114 AA04 AA22 AA24 DA41 DA48
DA51 DA52 DA54